

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJER-  
RUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-  
KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN,  
COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-  
GÖTTINGEN, V. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN,  
FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-  
GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN,  
V. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTI-  
MORE, V. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-  
LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN,  
LANDE-TUBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN,  
MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-BONN, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-  
OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG,  
POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-  
BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-  
HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-  
ROSTOCK, V. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-  
KOPENHAGEN UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG B

## CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE AUFBAU DER MATERIE

SCHRIFTLEITUNG:

M. BODENSTEIN · G. JOOS · F. SIMON

BAND 11

MIT 114 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

PRINTED IN GERMANY



A. 43

## Inhalt von Band 11.

### Heft 1.

Ausgegeben im November 1930.

	Seite
<i>H. Gerding</i> , Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber. (Mit 8 Figuren im Text). . . . .	1
<i>Hans-Joachim Schumacher</i> und <i>Gerhard Sprenger</i> , Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall . . . . .	38
<i>Hans-Joachim Schumacher</i> und <i>Edwin O. Wieg</i> , Die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff . . . . .	45
<i>A. Kowalsky</i> , Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .	56
<i>Eduard Hertel</i> und <i>Hans Kleu</i> , Die Struktur einer organischen Molekülverbindung. (Mit 5 Figuren im Text). . . . .	59

### Heft 2 und 3.

Ausgegeben im Dezember 1930.

<i>Eduard Hertel</i> und <i>Georg H. Römer</i> , Der strukturelle Aufbau organischer Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechslungsprinzip. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . .	77
<i>Eduard Hertel</i> und <i>Georg H. Römer</i> , Die Struktur chinoider Verbindungen und einer chinhydronartigen Molekülverbindung. (Mit 2 Figuren im Text) . . . . .	90
<i>H. v. Hartel</i> und <i>M. Polanyi</i> , Über Atomreaktionen, die mit Trägheit behaftet sind. (Mit 8 Figuren im Text). . . . .	97
<i>Carl Wagner</i> , Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen . . . . .	139
<i>Gunnar Hägg</i> , Kristallbau der Verbindung $Fe_2B$ . (Mit 2 Figuren im Text). . . . .	152
<i>Carl Wagner</i> und <i>Walter Schottky</i> , Theorie der geordneten Mischphasen. (Mit 12 Figuren im Text). . . . .	163
<i>G. Veszi</i> , Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Ölflächen. (Mit 8 Figuren im Text) . . . . .	211
<i>F. London</i> , Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte . . . . .	222

### Heft 4.

Ausgegeben im Dezember 1930.

<i>Max Bodenstein</i> und <i>Walter Unger</i> , Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Sauerstofffreie Gase. (Mit 5 Figuren im Text) . . . . .	253
<i>Eduard Hertel</i> , Additionszentren als Koordinationszentren. Die Kristallstruktur des Veronals. (Mit 3 Figuren im Text) . . . . .	279
<i>Géza Schay</i> , Hochverdünnte Flammen von Alkalimetalldämpfen mit Halogenwasserstoffen. (Mit 11 Figuren im Text) . . . . .	291
<i>H. v. Hartel</i> , Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium mit Halogenwasserstoffen . . . . .	316
<i>H. Reinhold</i> , Über die Beziehungen zwischen Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen. (Mit 5 Figuren im Text). . . . .	321
<i>I. N. Stranski</i> , Beitrag zum Wachstum und Auflösen nichtpolarer Kristalle. (Mit 6 Figuren im Text). . . . .	342



## Heft 5 und 6.

Ausgegeben im Februar 1931.

<i>Z. Bay, W. Finkelburg und W. Steiner, Über ein neues Bandensystem des Wasserstoffs und seine Erzeugungsbedingungen. (Mit 5 Figuren im Text).</i>	351
<i>O. Kratky und S. Kuriyama, Über Seidenfibroin. III. (Mit 7 Figuren im Text)</i>	363
<i>Kurt Hess und Carl Trogus, Zur Kenntnis der Alkalicellulosen. (Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VIII. (Mit 11 Figuren im Text))</i>	381
<i>H. Braune und G. Engelbrecht, Über den Raman-Effekt in Salzlösungen. II.</i>	409
<i>N. Nagasako, Über den Einfluss fremder Gase bei Gaszerfallsreaktionen</i>	420
<i>H. Sponer, Zu den Bildungswärmen der gasförmigen Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide. (Mit 1 Figur im Text).</i>	425
<i>Gunnar Hägg, Röntgenuntersuchungen über die Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal. (Mit 2 Figuren im Text)</i>	433
<i>F. Halla, F. X. Bosch und E. Mehl, Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen. II. Das Raumgitter des monoklinen Selens (I. Modifikation). (Mit 4 Figuren im Text)</i>	455
<i>N. Semenov, Entartete Explosionen und Induktionsperiode. (Mit 4 Figuren im Text)</i>	464
<i>V. Kondratjew, Die optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide</i>	470
<i>Autorenregister</i>	475



# Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber.

Von

H. Gerding.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 31. 7. 30.)

Lichtelektrische Messungen an Aluminium und Aluminiumamalgame mit 0.06, 0.26 und 0.38% *Hg* geben das Resultat, dass die lichtelektrische Empfindlichkeit beim Schaben im Vakuum stark zunimmt, wobei sich die Grenzwellenlänge nach dem Rot verschiebt, und dass die Empfindlichkeit im Vakuum, schneller in verdünnter Luft, abnimmt unter Verschiebung der Grenzwellenlänge nach kürzeren Wellen. Diese lichtelektrische „Ermüdung“ wird durch Luft(Sauerstoff)adsorption gedeutet. Die Erhöhung der Austrittarbeit wird durch das negative Kontaktpotential verursacht, das Sauerstoff gegen das unterliegende Metall besitzt. Maximalwerte der Empfindlichkeit bei fortgesetzter Schabung im Vakuum erhalten, sind für die Amalgame mit 0.31% und 0.26% *Hg* grösser als für ein Amalgam mit 0.06 *Hg* oder reines Aluminium. Die Amalgame und Aluminium zeigen also einen metallischen Unterschied.

## Einleitung.

Die Erscheinungen der Passivität von Metallen wie Eisen, Chrom usw. haben schon während vieler Jahre das Interesse von mehreren Forschern rege erhalten, ohne dass es gelungen ist, in den theoretischen Erklärungen Übereinstimmung zu erhalten. Einerseits werden die genannten Erscheinungen, wie bekannt, erklärt mit Hilfe der sogenannten Oxydhauttheorie, worin die Passivität eines Metalls der Anwesenheit einer edlen Deckschicht auf dem an sich selbst unedlen, also aktiven Metall zugeschrieben wird, während andererseits der Unterschied zwischen dem aktiven und passiven Zustand desselben Metalls zurückgeführt wird auf einen Unterschied in der Metallphase selbst<sup>1)</sup>. Es ist schwierig, ja oft beinahe unmöglich, den passiven und aktiven Zustand desselben Metalls in gut definierter Form zu bekommen und während der Untersuchungen zu erhalten. Einer der beiden Zustände ist im allgemeinen metastabil und kann dann nur untersucht werden, ohne dass es möglich ist, das Metall vorher von oberflächlichen Verunreinigungen durch Glühen zu befreien. Das aktive

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. GERDING und A. KARSEN, Z. Elektrochem. 31, 135 bis 143. 1925. E. BAARS, Handb. d. Physik, Bd. 13, Kap. 14 z. B. S. 623 bis 627. 1928.

oder passive Eisen, das man nach kathodischer bzw. anodischer Polarisation von gewöhnlichem Eisen in geeigneten Lösungen erhält, ist mit Wasserstoff bzw. Sauerstoff beladen und man kann nicht diese Gase durch Glühen vertreiben, ohne dass ein Übergang von dem metastabilen passiven Zustand in den aktiven Zustand des Eisens stattfindet.

Bei dem Metall Aluminium hat man auch Erscheinungen, die an diejenigen erinnern, welche man bei passivierbaren Metallen wie Eisen, Chrom usw. in verschiedenen Lösungen findet. Bringt man das Aluminium in eine Lösung von Aluminiumchlorid in Wasser mit kleinen Quantitäten Salzsäure oder Natronlauge, so findet man, dass bei einer Wasserstoffionenkonzentration von  $10^0$  bis  $10^{-8}$  keine Wasserstoffentwicklung an dem Aluminium stattfindet und dass die Potentiale schwach negative Werte besitzen<sup>1)</sup>. Ist die Wasserstoffionenkonzentration grösser als  $10^0$  oder kleiner als  $10^{-8}$ , dann hat man viel negativere Potentiale und an dem Metall findet nun eine lebhafte Wasserstoffentwicklung statt. Die Aluminiumamalgame haben in allen oben genannten Lösungen stets negativere Potentiale als Aluminium, auch wenn sie nicht weniger als 0.3 Atomproz. Quecksilber enthalten<sup>2)</sup>. Während das gewöhnliche Aluminium also in den meisten Fällen passiv ist, sind die Amalgame des Aluminiums stets sehr aktiv.

Auch beim Aluminium und bei seinen Amalgamen hat man diesen Unterschied durch die Annahme erklären wollen, dass das gewöhnliche Aluminium mit einer Oxydhaut bedeckt ist, die das an sich aktive Metall passiv macht, während bei den Amalgamen keine Oxydhaut anwesend ist. Auch hier haben wir also dieselben Meinungsunterschiede wie bei den Theorien der Passivität von Eisen und verwandten Metallen, da andererseits von A. SMITS<sup>3)</sup> angenommen wird, dass der Unterschied zwischen Aluminium und seinen Amalgamen in den Metallphasen gesucht werden muss, also nicht der Anwesenheit einer edlen Oxydhaut auf dem aktiven Aluminium zuzuschreiben ist.

Die Möglichkeit für die Auffindung eines experimentellen Unterschiedes zwischen beiden Theorien liegt beim Aluminium und seinen Amalgamen viel günstiger als bei Eisen, Chrom und dergleichen Metallen. Es ist ja möglich, Aluminium und die Legierungen von Alu-

<sup>1)</sup> A. SMITS, Z. Elektrochem. 30, 430. 1924.    <sup>2)</sup> C. J. DE GRUYTER, Diss. Amsterdam 1925, S. 27 und 28. An der Luft oxydieren die Aluminiumamalgame sich stark im Gegensatz zum Aluminium.    <sup>3)</sup> A. SMITS, Die Theorie der Allotropie.



minium mit Quecksilber auf hohe Temperaturen zu erhitzen<sup>1)</sup>, ohne dass man dabei eine Änderung zu befürchten hat, wie diese beim passiven Eisen sicher stattfindet. Auch kann man das Aluminium und die Legierungen nach dem Glühen im Hochvakuum sofort untersuchen, ohne dass es notwendig ist, das Metall durch Tauchen in eine Flüssigkeit zu „passivieren“ oder „aktivieren“, wie das beim Eisen stets geschehen muss<sup>2)</sup>. Eine Verunreinigung durch absorbierte Gas- oder Flüssigkeitsmoleküle, die einen grossen Einfluss auf viele physikalische Messungen ausüben können, wird dadurch vermieden.

Der lichtelektrische Effekt eines Metalls ist empfindlich für Konstitutionsänderungen des Metalls, was sich äussert in einer Änderung in den Elektronenströmen und einer Verschiebung der Grenzwellenlänge des Metalls. So hat A. GOETZ in schönen Untersuchungen bewiesen, dass flüssiges Zinn und die  $\gamma$ - und  $\beta$ -Zinnmodifikationen eine verschiedene Grenzwellenlänge besitzen. Es stellte sich heraus, dass die langsame Umsetzung von  $\gamma$ - in  $\beta$ -Zinn mittels lichtelektrischer Messungen zu verfolgen war<sup>3)</sup>.

Wir haben nun lichtelektrische Messungen an reinem Aluminium und an Aluminium-Quecksilberlegierungen mit 0.06, 0.26 und 0.38 Atomproz. Quecksilber ausgeführt, um einen eventuell vorhandenen Unterschied zwischen dem reinen Metall und seinen Legierungen aufdecken zu können.

## Kapitel 1.

### 1. Literaturübersicht.

Man hat schon vorher versucht, mit Hilfe von lichtelektrischen Effekten Aufklärung über die passiven und aktiven Zustände eines Metalls zu erhalten. So hat H. S. ALLEN den Elektronenstrom gemessen, der bei Belichtung von aktivem und passivem Eisen mit dem ungetrennten Lichte einer Quecksilberbogenlampe<sup>4)</sup> auftritt. Das passive Eisen bekommt er durch Eintauchen des reinen Eisens in eine gesättigte Lösung von Kaliumbichromat in Wasser. Auch hat er den Einfluss von kathodischer oder anodischer Polarisierung studiert. Hat

<sup>1)</sup> Die Legierungen werden bereitet durch Zusammenschmelzen von Aluminium und Quecksilber in zugeschmolzenen, luftleeren Röhren. <sup>2)</sup> Vgl. z. B. das Passivieren von Eisen durch Tauchen in konzentrierte Salpetersäure. <sup>3)</sup> A. GOETZ, Z. Physik 53, 494 bis 525. 1928. Physic. Rev. 33, 373 bis 385. 1929. Auch A. B. CARDWELL (Pr. Nat. Acad. Washington 15, 544 bis 551. 1929) hat Phasenänderungen mittels lichtelektrischer Messungen nachweisen können. <sup>4)</sup> H. S. ALLEN, Pr. Roy. Soc. 88, 70 bis 74. 1913.



das gewöhnliche Eisen, das an der Luft gelegen hat, eine Aktivität von 60 Einheiten<sup>1)</sup>, so ist diese nach kathodischer Polarisierung 80 und nach anodischer Polarisierung 4 geworden. ALLEN hat also nicht die spektrale Empfindlichkeit gemessen und auch die Grenzwellenlängen sind unbekannt. Man darf sicherlich aus den genannten Zahlen nicht folgern, dass ein Unterschied zwischen dem passiven und dem aktiven Zustand des Eisenmetalls besteht, denn wenn man ein Metall kathodisch polarisiert, wird zu gleicher Zeit Wasserstoff abgeschieden und ebenso findet bei anodischer Polarisierung eine Abscheidung von Sauerstoff statt. Es ändert sich nichts dadurch, dass die Platte nach der Polarisierung abgewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet wird, denn die adsorbierten Gasmoleküle werden damit nicht vertrieben. Es ist eine allgemein festgestellte Tatsache, dass Gase einen grossen Einfluss auf den photoelektrischen Effekt einer Substanz ausüben. Sauerstoff hat dabei eine Abnahme des Elektronenstroms zur Folge, während Wasserstoff sowohl bei dem photoelektrischen Effekt wie auch bei der thermischen Elektronenemission eine Zunahme der Elektronenemission verursacht<sup>2)</sup>. Man kann aus lichtelektrischen Untersuchungen nur dann Schlüsse ziehen, wenn es gelungen ist, die zu untersuchenden Elektroden durch Erhitzen oder in anderer Weise von anhängenden Gasschichten zu befreien. Und leider ist das bei Eisen und Chrom nicht für die beiden Zustände möglich.

Eine neuere Untersuchung von E. BECKER und H. HILBERG<sup>3)</sup> über die photoelektrischen Eigenschaften von passiviertem und aktiviertem Eisen und Chrom lässt ebensowenig wie die ALLENSCHE Untersuchung einen sicheren Schluss zu, wie sie auch selbst betonen.

Für die geplante Untersuchung wurden die Amalgame durch Zusammenschmelzen von gewogenen Mengen Aluminium und Quecksilber im Hochvakuum (bei 700°) bereitet. Auch das Aluminium wird bei dieser Temperatur im Vakuum umgeschmolzen<sup>4)</sup>. Für diese, zum

<sup>1)</sup> Die Aktivität ist in willkürlichen Einheiten angegeben. <sup>2)</sup> Für den Einfluss von Gasen auf den photoelektrischen Effekt siehe z. B. B. GUDDEN, Lichtelektrische Erscheinungen, 1928 (Struktur der Materie, Bd. 8, S. 54 und folgende). W. HALLWACHS, Handb. d. Radiologie, Bd. 3, S. 245 bis 618. 1916. H. S. ALLEN, Photoelectricity (1925, 2. Aufl.). Für Beeinflussung der thermischen Emission siehe z. B. O. W. RICHARDSON, The Emission of Electricity from hot Bodies 1921.

<sup>3)</sup> E. BECKER und H. HILBERG, Z. Elektrochem. **31**, 31 bis 41. 1925. <sup>4)</sup> Ein Unterschied zwischen umgeschmolzenem und nicht kurz vorher umgeschmolzenem Aluminium wurde nicht gefunden.

Teil vergleichenden Untersuchungen ist es noch ein grosser Vorteil, dass die Amalgame für mehr als 99·7% aus derselben Grundsubstanz, nämlich aus Aluminium aufgebaut sind.

## 2. Das Prinzip der Messmethode.

Nach dem Gesetz von EINSTEIN ist die Maximalenergie, womit ein Elektron die Oberfläche eines Metalls verlässt, wenn das Metall mit dem Licht einer Frequenz  $\nu$  bestrahlt wird, gegeben durch:  $\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - P$ , worin  $h$  die Konstante von PLANCK ist und  $P$  die sogenannte Austrittsarbeit bedeutet<sup>1)</sup>. Wird mit Licht kleinerer Frequenz bestrahlt, dann muss die maximale kinetische Energie auch abnehmen, bis endlich für eine bestimmte Frequenz  $\nu_0$ , die Energie  $h\nu_0$  gleich  $P$  ist, also  $\frac{1}{2}mv^2 = 0$  wird. Die mit der Frequenz  $\nu_0$  übereinstimmende Wellenlänge  $\lambda_0$  nennt man die Grenzwellenlänge.

Die Arbeit  $P$  und also auch die Grenzwellenlänge  $\lambda_0$  hängen zusammen mit der Ionisationsspannung des gasförmigen Metallatoms. Ist diese grösser, so wird im allgemeinen auch die Austrittsarbeit  $P$  und also auch  $\lambda_0$  grösser<sup>2)</sup>. Die Grenzwellenlänge ist wenigstens zum Teil ein Mass für den chemischen Charakter eines Metalls.

Die Grenzwellenlänge kann in verschiedenen Weisen bestimmt werden.

A. Durch die Messung der maximalen kinetischen Energie der Elektronen, wenn das Metall mit monochromatischem Licht verschiedener Frequenz bestrahlt wird. Eine Kurve von  $\frac{1}{2}mv^2$  gegen  $\nu$  gibt die Grenzfrequenz bei Extrapolation der Kurve bis zur  $\nu$ -Achse<sup>3)</sup>.

B. Bei Bestrahlung mit verschiedenen Wellenlängen, wobei nach der grössten Wellenlänge gesucht wird, die noch eine Aufladung verursacht. Die Empfindlichkeit wird stark beeinträchtigt von der Distanz

<sup>1)</sup> Für einen experimentellen Beweis der EINSTEINSCHEN Gleichung siehe R. A. MILLIKAN, *Physic. Rev.* **7**, 355 bis 386. 1916. P. LUKIRSKY und S. PRILEZAEV, *Z. Physik* **49**, 236 bis 258. 1928. <sup>2)</sup> B. GUDDEN, *Lichtelektrische Erscheinungen*, Tabelle S. 40. <sup>3)</sup> Die wichtigsten Messungen mit dieser Methode sind gemacht worden von O. W. RICHARDSON und K. T. COMPTON (*Phil. Mag.* **24**, 575. 1912). Sie haben aber keine Kontaktpotentialkorrektur angebracht. R. A. MILLIKAN, *Physic. Rev.* **7**, 355 bis 388. 1916. Kontaktpotentiale werden wohl bestimmt. Das elektrische Spannungsfeld ist aber nicht ganz radial. P. LUKIRSKY und S. PRILEZAEV, *Z. Physik* **49**, 236 bis 258. 1928. Korrektur für die Kontaktpotentiale. Das Feld ist radial (sphärischer Kondensator).



der Spektrallinien in der verwendeten Lampe. Es ist unbedingt notwendig, dass kein diffus zerstreutes Licht kleinerer Wellenlänge anwesend ist.

C. Man misst die Quantität Elektrizität, die pro Einheit einstrahlten (adsorbierten) Lichtes frei gemacht wird. Wird der Quotient Elektronenstrom geteilt durch Lichtintensität, graphisch dargestellt gegen  $\lambda$ , dann findet man die  $\lambda_0$  durch Extrapolation dieser Kurve bis zur Wellenlängenachse.

In unserer Untersuchung haben wir die unter C. genannte Methode verwendet.

### 3. Beschreibung der gebrauchten lichtelektrischen Zelle<sup>1)</sup>.

Eine Kugel aus Glas hat fünf angeschmolzene Röhren I bis V (siehe Fig. 1).

Auf das Rohr I ist eine planparallele Quarzplatte K von 1 mm Dicke aufgekittet. Das Rohr V ist mit den Pumpen (dreistufige Queck-

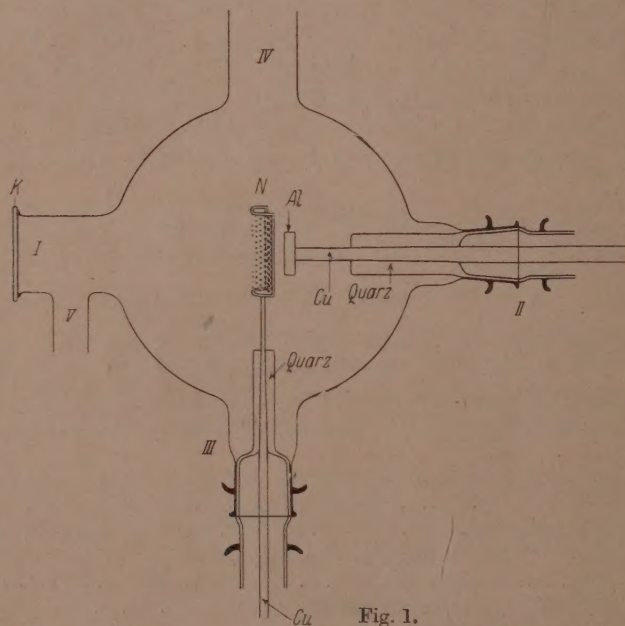


Fig. 1.

<sup>1)</sup> Für weitere Einzelheiten der gebrauchten Apparatur siehe H. GERDING, Onderzoekingen over het electrochemisch en lichtelectrisch gedrag van aluminium en aluminium-amalgamen. Diss. Amsterdam 1930.



silberdampfstrahlpumpe mit vorgestalteter GAEDE-Kapselpumpe) verbunden mittels eines weiten Rohres (40 mm), das noch ein U-Rohr gekühlt mit flüssiger Luft enthält.

Das Rohr *II* enthält einen Schliff aus Quarz. In diesem ist ein Rohr aus Kupfer eingeschliffen, das an der einen Seite mit einem Elektrometer verbunden ist und auf das an der anderen Seite (in der Kugel) das zu untersuchende Stück Aluminium (oder Aluminiumamalgam) geschraubt wird. Da Quarz einer der besten Isolatoren ist, ist es möglich, durch das eingeschliffene Kupferrohr kleine Quantitäten Elektrizität nach einem Elektrometer abzuführen.

Das Rohr *III* enthält ebenfalls einen Quarzschliff mit eingeschliffenem Kupferrohr, woran ein oxydiertes Kupfernetz befestigt ist, das während der Messungen ein genügend hohes positives Potential besitzt.

Wird das Aluminium oder ein anderes Metall nun (durch *K*) mit einer wirksamen Wellenlänge bestrahlt, so werden Elektronen losgelöst, die sofort von dem positiven Netz *N* fortgezogen werden. Mit dem Elektrometer, das mit dem Aluminium verbunden ist, wird dann die positive Aufladungsgeschwindigkeit des Aluminiums gemessen.

Die Beleuchtungseinrichtung besteht aus einer Quarz-Quecksilberlampe von HERAEUS, einem Quarzmonochromator von A. HILGER und einer Quarzkondensorlinse, die den letzten Spalt des Monochromators scharf auf der zu untersuchenden Elektrode abbildet, wobei das Licht durch eine schmale Öffnung des Kupfernetzes *N* (Fig. 1) geht. Die Spaltweiten betragen im allgemeinen  $\frac{1}{4}$  mm, werden aber bei der Beleuchtung mit den grössten Wellenlängen auf 0.15 mm oder weniger vermindert.

Die Intensitätsmessungen des monochromatischen Lichtes werden ausgeführt mit Hilfe einer Thermosäule (Widerstand 11.8 Ohm), die zu dem Monochromator gehört, und mit einem empfindlichen Galvanometer von ZERNIKE, dessen Spule einen Widerstand von 10 Ohm besitzt. Die auftretenden Ausschläge sind so klein, dass sie nur während der Nacht mit genügender Sicherheit bestimmt werden können<sup>1) 2)</sup>.

<sup>1)</sup> Die Empfindlichkeit der Apparatur gestattet nur die Intensitäten der stärksten Linien des Quecksilberspektrums zu messen. <sup>2)</sup> Intensitätsmessungen

an Quarz-Quecksilberlampen sind unter anderem ausgeführt von L. REEVE, J. physical Chem. **29**, 39 bis 57. 1925. R. G. FRANKLIN, R. E. W. MADDISON und L. REEVE, J. physical Chem. **29**, 713 bis 726. 1925. R. G. FRANKLIN, R. E. W. MADDISON, L. REEVE und P. W. CUNLIFFE, J. physical Chem. **30**, 1427 bis 1431. 1926. R. SUHRMANN, Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. WM. T. ANDERSON und L. F. BIRD, Physic. Rev. **32**, 293 bis 297. 1928. E. O. HULBURT, Physic. Rev. **32**, 593 bis 599. 1928.

Die ganze lichtelektrische Zelle (ausgenommen die planparallele Quarzplatte) ist mit geerdetem Stanniol bekleidet, die Zuleitungen zu dem Elektrometer sind in gewöhnlicher Weise elektrostatisch abgeschirmt. Das benutzte Quadrantenelektrometer von COMPTON befindet sich mit einem Schalter in einem geerdeten, metallischen Kasten, worin nur an der Vorderseite zwei Öffnungen gemacht sind für das einfallende und das vom Elektrometerspiegel zurückgeworfene Licht. Die zu untersuchende Elektrode wird mit dem isolierten Quadrantenpaar verbunden, während das andere Quadrantenpaar geerdet ist. Die Nadelspannung beträgt im allgemeinen 80 Volt, die Empfindlichkeit des Elektrometers ist dann ungefähr 1800 mm/Volt für eine Skala, die auf 100 cm Abstand vor dem Elektrometer steht. Eine einfache Potentiometeraufstellung gestattet die Empfindlichkeit des Elektrometers schnell zu bestimmen<sup>1)</sup>. Der lichtelektrische Elektronenstrom wird angegeben in Sekunden Aufladungszeit für eine bestimmte Strecke, z. B. 30 cm der Skala. Wenn man mit schwachen Strömen zu tun hat, wie sie vorkommen bei Beleuchtung mit Spektrallinien, die in der Nähe der Grenzwellenlänge gelegen sind oder die eine schwache Intensität besitzen, wird die Aufladung in einer bestimmten Zeit gemessen<sup>2)</sup><sup>3)</sup>.

Für reproduzierbare photoelektrische Untersuchungen an Metallen ist es sehr notwendig, die Metalle im Hochvakuum zu reinigen. Im allgemeinen sind dafür drei verschiedene Methoden zu gebrauchen. Man kann nämlich:

- a) das Metall im Vakuum destillieren, so dass man für jede Serie von Messungen eine neue Oberfläche nehmen kann<sup>4)</sup>,
- b) das Metall ausglühen, sei es durch Erwärmung mittels elektrischen Stromes<sup>5)</sup>, sei es durch Erhitzung mittels Elektronenbeschussung<sup>6)</sup>,
- c) das Metall einer mechanischen Reinigung der Oberfläche unterwerfen, z. B. durch Schaben. In dem zu untersuchenden Fall des Photo-

<sup>1)</sup> Siehe noch die genannte Dissertation, S. 112. <sup>2)</sup> Die sogenannte Selbstaufladung des Elektrometers war stets sehr gering. Sie betrug nicht mehr als 0.0002 Volt pro Minute, während G. SCHULZE in dem Handbuch der Physik, Bd. 16 angibt, dass die höchst zulässige Selbstaufladung 0.01 Volt pro Minute beträgt.

<sup>3)</sup> Als Isoliermaterialie wurden Quarz oder Ebonit verwendet, welches letztes präpariert wird in der Weise, wie es bei F. KOHLRAUSCH (Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl., 1927, S. 589) angegeben ist. <sup>4)</sup> Siehe z. B. R. POHL und P. PRINGSHEIM, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 506 bis 507. 1912. <sup>5)</sup> Z. B. R. SUHR-

MANN, Z. Physik **33**, 63 bis 84. 1925. LEE A. DUBRIDGE, Physic. Rev. **29**, 451 bis 465. 1927. <sup>6)</sup> Allgemein üblich in der Technik, wenn man Metalle zu entgasen hat.

effektes von Aluminium und von Aluminium-Quecksilberlegierungen kann nur die unter c) genannte Methode gebraucht werden, denn es ist nicht möglich, durch Destillation im Vakuum<sup>1)</sup> ein homogenes Amalgam von einer bestimmten, bekannten Konzentration zu bekommen. Auch Erhitzung eines Amalgams macht grosse Schwierigkeit, denn es ist sehr wahrscheinlich, dass dabei oberflächliche Konzentrationsänderungen stattfinden.

Die Reinigung der Elektrodenoberflächen gelingt aber sehr gut mit einer Schabeinrichtung, die wie folgt konstruiert ist.

In dem Rohr *IV* der gläsernen Kugel (siehe Fig. 1) befindet sich ein Quarzschliff, in den wieder ein Rohr aus Kupfer eingeschliffen ist. Dieses Rohr trägt nun die eigentliche Schabeinrichtung, die in Fig. 2 abgebildet ist.

Das Stück Weicheisen *Y* (Fig. 2) wird von zwei Stahlfedern  $V_1$  und  $V_2$  an seiner Stelle gehalten. An dem Eisen ist ein Kupferstab *ABCDE* befestigt, der an seinem unteren Ende ein Stück Carborund trägt. Um das Rohr *IV* (Fig. 1) wird nun eine Drahtspule gebracht, mit der Oberseite zur Höhe von *A* (Fig. 2). Wird nun durch die Spule ein Strom von ungefähr 1 Amp. geschickt, dann wird das Stück Weicheisen durch die magnetische Wirkung des Stromes nach unten gezogen, wobei sich der Stab *ABCDE* mit bewegt. Die Abmessungen des Schabers und die Stelle des Aluminiums sind nun so gewählt, dass das Carborund bei der genannten Bewegung über die Oberfläche des Aluminiums gleitet. Es ist mit dieser Apparatur möglich, das Aluminium in kürzester Zeit sehr viele Male zu schaben. Ich konnte unmittelbar nach dem Schaben mit der Messung anfangen. Eine Störung, verursacht durch das Entstehen von Reibungselektrizität, besteht also nicht.

Wie aus den mitzuteilenden Resultaten folgt, übt das Schaben einen sehr merklichen Einfluss auf den lichtelektrischen Effekt aus.

<sup>1)</sup> Für Aluminium sind die unter a) und b) genannten Methoden sehr gut zu verwenden.

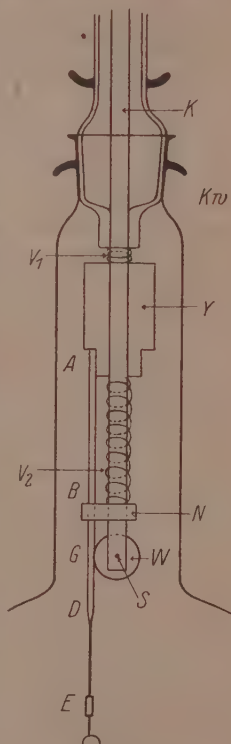


Fig. 2.



Es stellte sich dabei heraus, dass das Schaben in der Tat imstande ist, oberflächliche Gasschichten zu entfernen. Es ist dann immer noch die Frage, inwieweit das Nichtentgasen des Metallinnern einen Einfluss auf die Messresultate ausübt. Die Elektroden, sowohl Aluminium wie auch die Amalgame, sind wohl im Hochvakuum auf  $700^{\circ}$  erhitzt, aber nicht in dem Apparat selbst. Es ist also nicht ganz ausgeschlossen, dass noch in den Elektroden anwesende Gasmengen einen Einfluss auf die Grenzwellenlänge usw. haben. Die gestellte Aufgabe war das Vergleichen des Photoeffekts des Aluminiums und der Aluminiumamalgame. Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass man im reinen Aluminium und in einem Amalgam, das zu 99.7 % aus Aluminium besteht, merklich verschiedene Mengen von Gasen im Metallinnern anzunehmen hat. Vergleichende Messungen können sicherlich ausgeführt werden. Abgesehen davon ist es noch die Frage, ob eventuell im Metall anwesende Gase einen Einfluss auf die photoelektrischen Eigenschaften des Aluminiums und der Legierungen ausüben<sup>1)</sup>. Bei vielen Metallen ist ein solcher Einfluss unzweifelhaft bemerkt worden. Aber gerade beim Aluminium findet man Andeutungen, dass gelöste Gase (wenn sie anwesend sind) den photoelektrischen Effekt nicht beeinflussen. So hat E. RUDBERG<sup>2)</sup> gezeigt, dass das Entgasen der Metalle Aluminium, Silber, Kupfer und Kohlenstoff nur einen Einfluss hatte auf den photoelektrischen Effekt<sup>3)</sup> von *Ag*, *Cu* und *C*, also nicht bei *Al*.

## Kapitel II.

### Die Messresultate an Aluminium.

#### 1. Messungen an schon vor längerer Zeit umgeschmolzenem Aluminium.

Das Aluminium wird durch Abdrehen in eine passende Form gebracht und dann so weit auf das Kupferrohr (in das Rohr *II* von Fig. 1) geschraubt, dass das Schaben leicht stattfinden kann. Dann wird der Schliff mit dem Aluminium noch einmal abgenommen, das Aluminium gefeilt und schnell in die Kugel hineingebracht. Die Luft wird dann schnellstens aus der Kugel weggesogen und die Messungen fangen an. Die Tabelle 1 gibt die Ziffern einiger Aufladungen des an der Luft gefeilt, aber noch nicht im Vakuum geschabten Aluminiums an.

1) An der Oberfläche angelagerte Gase üben einen grossen Einfluss aus, aber es war mittels Schabens möglich, diese Gashäute zu entfernen. 2) E. RUDBERG, Pr. Roy. Soc. (A) 120, 385 bis 422. 1928.

3) Bei ihm gemessen bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen.

Tabelle 1. Netzpotalential 50 Volt, Lampe 150 Watt (70 Volt, 2.15 Amp.). Elektrometer 1681 mm/Volt.

$\lambda^1)$	Ausschlag <sup>2)</sup>
2378	30
2399.6	29.9
2447	8.7
2536	209.3
2653	47.5
2753	3.8
2803	6.4
2893.6	2.5
2925	0.9
2967	3.7
3126	3.3
3131.7	3.5

Tabelle 2. Aluminium bestrahlt mit  $\lambda$  2536.

Zeit	Anzahl der Schabungen	Aufladungszeit
0	3	20.2
24 Min.	3	18.6
28 "	3	13.7
33 "	6	10.9
37 "	5	9.4
41 "	3	8.7
43 "	3	8.8
47 "	3	8.2
49 "	3	8.0
78 "	—	10.1
104 "	—	10.4
131 "	—	10.8
152 "	—	11.0

Tabelle 2 gibt den Einfluss von wenig Schabungen des Aluminiums auf die Aufladungszeit des Elektrometers<sup>3)</sup>.

Aus der Tabelle 2 sieht man also, dass der Elektronenstrom nach den Schabungen zugenommen hat und dass die lichtelektrische Empfindlichkeit abnimmt, wenn das Metall im Hochvakuum bleibt.

## 2. Messungen an im Vakuum umgeschmolzenen Aluminium.

In der Tabelle 3 sind die Aufladungen angegeben für eine 20 mal geschabte Aluminiumoberfläche.

Tabelle 3.

$\lambda$	Ausschlag	$\lambda$	Ausschlag
1942	—	2653	19.7 cm
2054	—	2699.7	2.6 "
2225	1.1 cm	2753	2.0 "
2260	1.5 "	2803.5	3.8 "
2378	4.5 "	2893.6	2.4 "
2399.6	4.3 "	2925	0.8 "
2447	1.5 "	2967	6.3 "
2464	2.8 "	3022	5.1 "
2482	9.7 "	3126	14.7 "
2536	100.6 "	3131.7	9.5 "
2576	3.8 "	3341.5	0.3 "

Tabelle 4.

Abnahme der Empfindlichkeit für Aluminium im Vakuum (bestrahlt mit  $\lambda$  2536).

Zeit nach dem Schaben	Ausschlag
1 Min.	126.6 cm
6 "	115.8 "
10 "	113.4 "
70 "	100.5 "
142 "	97.2 "

1) Die  $\lambda$  ist die Wellenlänge in Å angegeben. 2) Ausschlag bedeutet auch in den folgenden Tabellen den Ausschlag des Elektrometers über eine feste Skala, angegeben in Zentimetern während 3 Minuten. 3) Die Aufladungszeit ist angegeben als die Zeit in Sekunden, nötig für das Zurücklegen einer Strecke von 30 cm über die Skala.

Die Abnahme der Empfindlichkeit des geschabten Aluminiums im Vakuum ist in Tabelle 4 und ebenfalls in Fig. 3 angegeben.

Die nachstehenden Tabellen 5 bis 8 beziehen sich auf die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit von poliertem Aluminium im Vakuum.

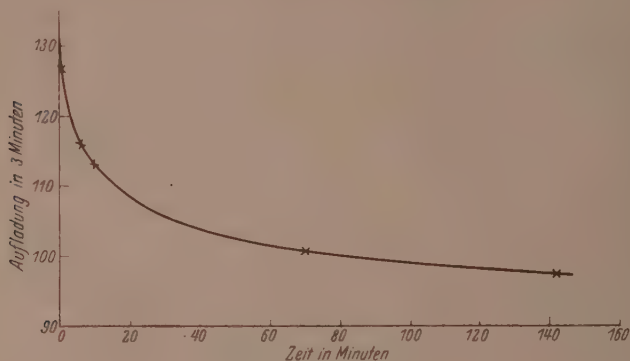


Fig. 3.

Tabelle 5. Aluminium bestrahlt mit  $\lambda$  2536.

Zeit	Ausschlag	Zeit	Ausschlag
7 Min.	346 cm	9 Std. 20 Min.	250 cm
30 "	307 "	53 " 30 "	226 "
2 Std.	284 "	147 " "	204 "
2 " 40 Min.	273 "	156 " "	201 "
4 " 15 "	266 "	197 " "	196 "
5 " 30 "	262 "	290 " "	182 "

Tabelle 6. Aluminium bestrahlt mit  $\lambda$  2653.

Zeit	Ausschlag
$2\frac{1}{2}$ Std.	69.7 cm
$5\frac{1}{2}$ "	63.3 "
10 "	58.7 "
54 "	54.3 "
147 "	47.5 "

Tabelle 7. Aluminium bestrahlt mit  $\lambda$  3126.

Zeit	Ausschlag
11 Min.	78.3 cm
$2\frac{1}{2}$ Std.	55.1 "
$5\frac{1}{2}$ "	48 "
10 "	42.8 "
$53\frac{1}{2}$ "	33.7 "
147 "	26.4 "

In der Tabelle 8 sind zur besseren Übersicht noch die Quotienten der „Empfindlichkeiten“ nach verschiedenen Zeiten dargestellt.



Tabelle 8.

$\lambda$	Verhalten der Empfindlichkeiten nach		
	$2\frac{1}{2}$ : 10 Std.	10: 53 $\frac{1}{2}$ Std.	53 $\frac{1}{2}$ : 147 Std.
2536	1.08	1.10	1.11
2653	1.19	1.08	1.14
3022.5	1.25	1.15	1.27
3126	1.29	1.27	1.28

Man sieht hieraus, dass die „Empfindlichkeit“ des Aluminiums beim Stehen im Vakuum abnimmt und dass die relative Abnahme am grössten ist für die grössten Wellenlängen (Tabelle 8).

### 3. Der Einfluss des Schabens und der des Zulassens von Luft auf den photoelektrischen Effekt des Aluminiums.

Aus weiteren Experimenten mit verschieden vorbehandeltem Metall folgt, dass der Elektronenstrom stark abhängig ist von der Vorgeschichte des Metalls. Die Elektronenströme sind grösser wenn — wie aus der Vorbehandlung zu folgen ist — die Oberfläche reiner ist. Wird also ein abgedrehtes Stück Aluminium im Hochvakuum geschabt, so ist eine Zunahme der Elektronenströme zu erwarten, welches durch die Experimente völlig bestätigt wurde. Ebenfalls hat sich herausgestellt, dass die Erscheinung der sogenannten lichtelektrischen Ermüdung auch an geschabten Oberflächen auftritt, und dass diese Erscheinung in stärkerem Masse zutage tritt, wenn man ein wenig Luft in den Apparat Zutreten lässt.

In der Tabelle 9 sind die Aufladungen angegeben, die sich auf eine abgedrehte Oberfläche beziehen, zu der man Luft hat Zutreten lassen.

Tabelle 9.

$\lambda$	Ausschlag des Elektrometers			
	A	B	C	D
2536	1225 cm	575 cm	550 cm	454 cm
2653	365 "	136.5 "	126.8 "	108.7 "
3022.5	179 "	34.8 "	30.9 "	22.2 "
3126	425 "	65.1 "	61.2 "	35.5 "
3341.5	29.2 "	1.05 "	1.1 "	0.7 "
3650	13.3 "	0.35 "	—	—

A. Aluminiumoberfläche vor dem Zutreten von Luft. — B. Das Metall ist während 1 Stunde mit verdünnter Luft in Kontakt gewesen, und dann ist die Luft wieder fortgepumpt. — C. Das Aluminium hat 20 weitere Stunden im Vakuum gestanden. — D. Noch 72 Stunden im Vakuum gestanden.

Tabelle 10 gibt den Quotienten der Empfindlichkeiten der Oberflächen vor und nach dem Zutreten der Luft (siehe auch Tabelle 9, A und B).

Tabelle 10.

	A : B
2378	2.04
2536	2.16
2653	2.68
3022	5.13
3126	6.54
3341.5	27.8
3650	38.0

Man sieht hieraus, dass Luft einen Einfluss auf die lichtelektrischen Ströme ausübt, der zu vergleichen ist mit der Erscheinung der lichtelektrischen Ermüdung im Hochvakuum. Der Unterschied ist nur, dass die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit in verdünnter Luft viel schneller stattfindet.

Tabelle 10 gibt deutlich an, dass die Empfindlichkeit für die grösseren Wellenlängen am stärksten zurückgeht.

Wie bereits bemerkt ist zu erwarten, dass die Empfindlichkeit durch Schaben der Oberfläche stark gesteigert wird. In den folgenden Experimenten ist in kürzester Zeit so viele Male geschabt worden (mit kleinen Zeitzwischenräumen für die Messungen), bis endlich ein Grenzwert der Aufladungen für die verschiedenen Wellenlängen erreicht war. Die Zunahme der Ausschläge ist aus untenstehender Tabelle 11 zu entnehmen. Man sieht, dass sie bei Bestrahlung mit den verschiedenen Wellenlängen einem Grenzwert zustreben, wenn die Oberfläche sehr viele Male gereinigt ist.

Tabelle 11.

$\lambda$	Ausschlag des Elektrometers				
	I	II	III	IV	V
2378	49.1 cm	62.6 cm	84.9 cm	95.4 cm	102 cm
2536	658	982	1385	1460	1550
2653	164 "	281 "	440 "	495 "	590 "
3022.5	45 "	—	357 "	425 "	460 "
3126	106 "	500 "	982 "	1200 "	1300 "
3341.5	2.1 "	19.3 "	54.5 "	67 "	73 "
3650	0.5 "	46 "	500 "	600 "	630 "
4047	—	0.6 "	5.1 "	8.7 "	10 "
4358	—	—	—	—	0.5 "

I. Polierte Oberfläche. — II. 50mal geschabt. — III. Wiederum 50mal. — IV. Nochmals 50mal. — V. Von neuem 100mal geschabt.

Das Wichtige ist, dass verschiedene Aluminiumproben bei diesen Experimenten durchaus dieselben Resultate geben, so dass offenbar der Effekt an der reinen Aluminiumoberfläche gemessen wird.

Tabelle 12 (vgl. Tabelle 11). Einfluss des Schabens auf die Empfindlichkeit des Aluminiums.

$\lambda$	Verhältnis der Empfindlichkeiten		
	II : I	III : I	V : I
2378	1.27	1.73	2.08
2536	1.49	2.10	2.35
2653	1.71	2.68	3.6
3022.5	—	—	10.2
3126	4.71	9.26	12.3
3341.5	9.2	26	34.8
3650	92	1000	1260
4047	—	—	—

Man sieht aus Tabelle 12, dass der Einfluss des Schabens auf die Elektronenströme, die man mit den längeren Wellenlängen (z. B. mit 3650) bekommt, enorm gross ist.

Auch zeigt es sich aus dieser Tabelle, dass die ersten 50 Schabungen des Aluminiums den grössten Einfluss ausüben und aus Tabelle 11 lässt sich folgern, dass die noch wirksamen Wellenlängen nach dem Schaben mehr nach Rot verschoben sind.

Einige Messungen mit Wellenlängen grösser als 4358 (Tabelle 11, V) gaben bei schmalen Spalten die folgenden Resultate:

$\lambda$	Ausschlag
4358	0.3 cm
4916	0.15 "
5461	0.2 ..
5769.6	0

Hieraus folgt, dass die Grenzwellenlänge wahrscheinlich etwas grösser als 5461 und kleiner als 5769.6 ist.

Wird in den Apparat mit der geschabten Aluminiumoberfläche etwas Luft zugelassen, dann gehen die Werte der Elektronenströme bekanntlich bedeutend zurück. Aber das merkwürdige ist, dass die Ströme viel kleiner sind, wenn noch etwas Luft in dem Apparat anwesend ist, als wie wenn dieselbe ausgepumpt wurde (vgl. Tabelle 13).

Tabelle 13. Aufladungen des Aluminiums.

$\lambda$	I	II	III
2536	1150 cm	42.8 cm	415 cm
2653	346 "	9.0 "	93.3 "
3022.5	204 "	2.1 "	22.7 "
3126	530 "	4.9 "	41.7 "
3341.5	19.8 "	0.1 "	0.65 "
3650	35.3 "	0.05 "	0.6 "

1. Eine geschabte Aluminiumoberfläche. — II. Das Aluminium ist während 20 Stunden mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. Diese ist bei den in II angegebenen Messungen noch nicht weggepumpt. — III. Die Luft ist so gut wie möglich fortgepumpt.

Wahrscheinlich ist dieser Einfluss der Anwesenheit einer mehrmolekularen Schicht an der Aluminiumoberfläche zuzuschreiben. Er ist nicht die Folge einer Adsorption von Elektronen durch Gasmoleküle, wodurch langsame negative Gasionen entstehen, die den Elektronenaustritt hemmen, denn in diesem Falle würde eine Vergrößerung der Netzspannung diese Hemmung aufheben können.

#### 4. Zusammenfassung der Resultate an Aluminium.

1. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt im Vakuum langsam ab.
2. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt in verdünnter Luft viel schneller ab.
3. Die lichtelektrische Empfindlichkeit nimmt beim Schaben zu.
4. Die relative Empfindlichkeitsabnahme bzw. -zunahme ist grösser, wenn die Wellenlänge des bestrahlenden Lichtes grösser ist.
5. Wird das Schaben im Hochvakuum lange fortgesetzt, so bekommt man Maximalwerte der Ausweichungen mit den verschiedenen Wellenlängen.
6. Luft verursacht eine starke Abnahme der lichtelektrischen Ströme. Das Auspumpen der Luft gibt die ursprüngliche Empfindlichkeit der Oberfläche nicht zurück, so dass sehr wahrscheinlich eine adsorbierte Gasschicht an der Oberfläche entstanden ist.
7. Eine polierte Oberfläche ist nicht als luftfrei zu betrachten.
8. Die rote Grenzwellenlänge wird beim Schaben nach grösseren Wellenlängen verschoben. Luft verursacht eine Verschiebung nach dem Ultraviolett<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe auch S. 27 und Fig. 5.



In neueren Untersuchungen sind mehrere Beispiele von an Metalloberflächen adsorbierten Gasschichten gefunden worden. Besonders seit LANGMUIR in mehreren Untersuchungen auf die Bedeutung von dergleichen Gasschichten hingewiesen hat<sup>1)</sup>.

In bester Übereinstimmung mit den genannten Resultaten an Aluminium stehen die Untersuchungen von L. H. GERMER<sup>2)</sup> an Nickel-einkristalloberflächen. Diese Untersuchungen sind eine Weiterführung der bekannten Versuche von C. J. DAVISSON und L. H. GERMER<sup>3)</sup> über die Beugung von Elektronen (DE BROGLIE-Wellen) an einer Nickeloberfläche. Da Elektronen ein geringes Durchdringungsvermögen besitzen, welches viel kleiner ist als das der Röntgenstrahlen, so ist es möglich, mittels Versuchen der Elektronenbeugung zu beweisen, dass eine Gasschicht auf der Metalloberfläche anwesend ist. Aus den GERMERSchen Untersuchungen ist zu schliessen, dass ein kalter Nickelkristall hauptsächlich zwei Beugungsdiagramme gibt, wovon das eine übereinstimmt mit der Entfernung der Nickelatome im Kristall, während das andere durch eine adsorbierte Gasschicht verursacht wird. Bei mässiger Erhitzung des Kristalls verschwindet das zweite Diagramm, während das erste bedeutend stärker wird<sup>4)</sup>. Lässt man den Kristall nun im Hochvakuum stehen, so wird das erste allmählich schwächer, während das zweite wieder zum Vorschein kommt und allmählich an Deutlichkeit zunimmt. Diese letzten Änderungen finden um so schneller statt, je weniger gut das Vakuum ist. Eine mindestens monomolekulare — wahrscheinlich mehrmolekulare — Gasschicht wird an der Oberfläche des Nickelkristalls gebildet.

Aus Untersuchungen von E. RUPP mit Hilfe derselben Methode folgt ebenfalls die Anwesenheit von Oberflächenschichten beim Nickelkristall<sup>5)</sup>. Wird aber Wasserstoff zugelassen, dann findet zu gleicher Zeit ein Eindringen des Wasserstoffs zwischen die Nickelatome des Gitters statt. Aluminium gibt kein scharfes Beugungsmaximum, das mit den Entfernungen der Atome im Gitter übereinstimmt, doch hat man verschiedene Beugungsmaxima<sup>5)</sup>. Weitere Schlüsse hat RUPP hieraus noch nicht gezogen.

<sup>1)</sup> Z. B. U. R. EVANS, J. chem. Soc. London 1929, 93 bis 110. F. H. CONSTABLE, Pr. Roy. Soc. (A) 115, 570 bis 588. 1927. Nature 123, 569. 1929. J. RINSE, Inaug. Diss. Amsterdam 1927, S. 68.

<sup>2)</sup> L. H. GERMER, Z. Physik 54, 408 bis 421. 1929.

<sup>3)</sup> C. J. DAVISSON und L. H. GERMER, Physic. Rev. 30, 705 bis 740. 1927.

<sup>4)</sup> Merkwürdig ist die Leichtigkeit, womit die Gase vertrieben werden.

<sup>5)</sup> E. RUPP, Z. Elektrochem. 35, 586 bis 590. 1929. Ann. Physik 1, 773 bis 800 und 800 bis 813. 1929.

### Kapitel III.

#### Messungen an Aluminiumamalgamen.

##### 1. Das Fertigmachen der Elektroden.

Die durch Schmelzen im Hochvakuum bereiteten Elektroden müssen für die lichtelektrischen Messungen in eine geeignete Form gebracht werden. Angesichts der starken Oxydation ist es notwendig, möglichst schnell zu arbeiten. In der Elektrode wird ein Schraubengewinde gemacht, um damit das Metall auf dem Kupferrohr der Fig. 1 festsetzen zu können. Dann wird die Oberfläche mittels Abdrehen erneuert und die Elektrode in den Apparat gebracht, welcher schnellstens ausgepumpt wird. Noch vorhandene Oxydschichten werden durch Schaben im Vakuum beseitigt. Untersucht wurden Amalgame mit 0.06, 0.25 und 0.38 Atomproz. Quecksilber.

##### 2. Die Hauptergebnisse der Untersuchung dieser Amalgame sind qualitativ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche an Aluminium.

So wurde für alle genannten Amalgame konstatiert:

1. Die lichtelektrische „Empfindlichkeit“ nimmt für jede Wellenlänge ab beim Stehen des Amalgams im Vakuum.

2. Diese Abnahme ist viel schneller in verdünnter Luft.

3. Sie ist am grössten für die grösseren Wellenlängen.

4. Die „Empfindlichkeit“ wird durch Schaben stark gesteigert, am stärksten jedoch für die grösseren Wellenlängen.

5. Auch bei den Amalgamen bekommt man bei fortgesetzter Schabung Maximalwerte der Elektronenströme. Diese Werte sind jedoch grösser als die, welche beim Aluminium gefunden werden.

6. Die Grenzwellenlänge ist abhängig von der Reinheit der Oberfläche. Luft (Sauerstoff) verschiebt diese Wellenlänge nach kleineren Werten.

Die Fig. 4 gibt die Zunahme der Aufladungszeiten für verschiedene Wellenlängen für ein Amalgam mit 0.06 % Quecksilber, beim Stehen im Vakuum, an.

Man sieht sehr deutlich, dass die Aufladungszeiten bei Bestrahlung mit den grösseren Wellenlängen erhalten, relativ am stärksten zunehmen<sup>1)</sup>. (Die Elektronenströme nehmen also am stärksten ab.)

<sup>1)</sup> Analoge Messungen sind für die Amalgame mit 0.25 und 0.38% Hg durchgeführt. Diese Werte sind hier aber nicht wiedergegeben, siehe dafür die genannte Inaug. Diss., S. 135ff.

Dass die Luft ebenso wie beim Aluminium einen grossen Einfluss auf die Elektronenströme ausübt, ist noch aus der Tabelle 14 zu ersehen (Amalgam mit 0.06 % Hg).

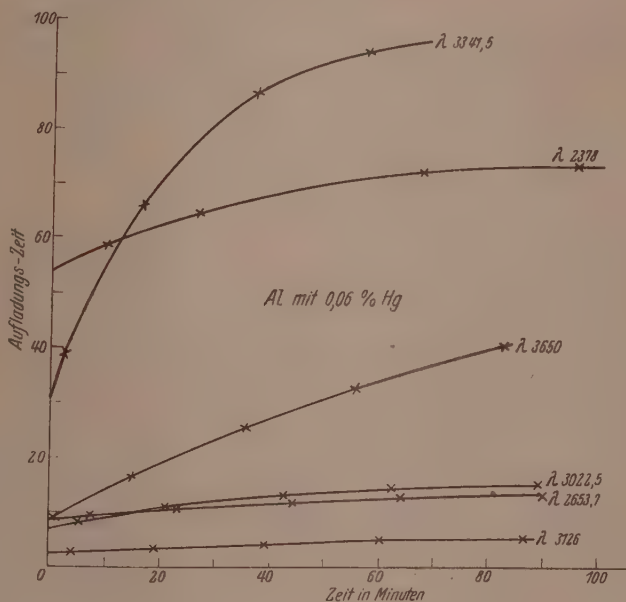


Fig. 4.

Tabelle 14. Ausschlag des Elektrometers.

λ	I	II	III	IV
2378	90 cm	3.2 cm	32.8 cm	102.3 cm
2536	1420 "	56.5 "	495 "	1800 "
2653.7	495 "	13.8 "	128 "	650 "
3022.5	375 "	5.0 "	44.8 "	675 "
3126	1080 "	9.7 "	87.6 "	1740 "
3341.5	55 "	0.1 "	1.4 "	150 "
3650	172 "	—	0.25 "	720 "

I. Vor dem Zutreten der Luft. — II. Das Amalgam ist 16 Stunden mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. Während der Messungen war die Luft noch nicht entfernt. — III. Die Luft ist ausgepumpt. — IV. 85mal geschabt und dann sofort gemessen.

Auch nach längerer Berührung mit Luft ist die ursprüngliche Empfindlichkeit durch Schaben wieder leicht zu erhalten.

In der folgenden Tabelle (15) sind noch die Quotienten der Empfindlichkeit in den verschiedenen Fällen der Messungen der Tabelle 14 angegeben.

Tabelle 15 (siehe Tabelle 14). Quotienten der Abweichungen.

$\lambda$	I/II	III/II	IV/III
2536	25.1	8.8	3.6
2653.7	35.9	9.3	5.1
3022.5	75	8.9	15.1
3126	111	9.9	19.9
3341.5	550	$\pm 14$	107.0
3650	—	—	$\pm 2900$

Der Einfluss des Auspumpens der Luft aus dem Apparat ist für die verschiedenen Wellenlängen beinahe gleich (vgl. den Quotienten III/II). Das Entfernen von der an der Oberfläche adsorbierten Schicht hat einen viel grösseren Effekt für die grossen als für die kleinen Wellenlängen (Quotient IV/III).

Den Einfluss des Schabens auf die Aufladungen beim Amalgam mit 0.25 % Hg sieht man aus untenstehender Tabelle 16<sup>1)</sup>.

Tabelle 16.

Ausschlag des Elektrometers (Amalgam mit 0.25 % Hg).

$\lambda$	I	II	III	IV	V	VI
2378	47.6 cm	177 cm	200 cm	220 cm	240 cm	250 cm
2536	593 "	2455 "	2455 "	2700 "	3000 "	3000 "
2653.7	149 "	985 "	1175 "	1175 "	1285 "	1385 "
3022.5	52.6 "	1150 "	1175 "	1175 "	1285 "	1420 "
3126	118 "	2080 "	2350 "	2700 "	2570 "	2570 "
3341.5	3.2 "	220 "	245 "	250 "	275 "	281 "
3650	3.0 "	1040 "	1285 "	1290 "	1385 "	1460 "
4047	—	67 "	78.5 "	91.0 "	105.5 "	115 "
4358	—	2.8 "	3.2 "	3.5 "	4.5 "	4.8 "

I. Die Oberfläche hat während längerer Zeit im Vakuum gestanden und ist auch mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. — II. 100mal geschabt. — III. Wieder 55mal. — IV. Noch 75mal geschabt. — V. Von neuem 100mal. — VI. Wiederum 100mal geschabt.

In folgender Tabelle (17) sind die Abweichungen angegeben bei Bestrahlung mit längeren Wellenlängen (schmale Spalten).

<sup>1)</sup> Für die Amalgamen mit 0.06 % und 0.38 % Hg sind analoge Messungen durchgeführt (loc. cit. S. 132 und 138).



Tabelle 17.

$\lambda$	0.06 %	0.25 % <sup>1)</sup>	0.385 %
3650	500 cm	900 cm	960 cm
4047	33 "	80 "	70 "
4358	1.0 "	2.1 "	2.0 "
4916	0.45 "	1.0 "	1.1 "
5461	0.5 "	0.9 "	1.2 "
5769.6	0.2 "	nicht gemessen	nicht gemessen
5791	—	0.7 cm	" "
6124	—	0.6 "	" "

Die Maximalwerte, die man bekommt, nachdem die Metalle sehr viele Male im Vakuum geschabt sind, sind in der Tabelle 18 vereinigt.

Tabelle 18. Maximalwerte der Ausschläge für Aluminium und Amalgame.

$\lambda$	Al	Al . Hg 0.06 %	Al . Hg 0.25 %	Al . Hg 0.38 %
2378	102 cm	102 cm	250 cm	240 cm
2536	1550 "	1690 "	3000 "	3000 "
2653.7	590 "	580 "	1385 "	1420 "
3022.5	460 "	650 "	1420 "	1175 "
3126	1300 "	1860 "	2570 "	2700 "
3341.5	73 "	138.5 "	281 "	246 "
3650	630 "	720 "	1460 "	1420 "
4047	10 "	33 "	115 "	90 "
4358	0.5 "	1.0 "	4.8 "	nicht gemessen

Man sieht hieraus am deutlichsten, dass die Maximalwerte der Aufladungen für die Legierungen mit 0.25 und 0.38 % Hg — die sich untereinander wenig unterscheiden — grösser sind als die Aufladungen, die man bei dem Amalgam mit 0.06 % bekommt, während diese letzteren etwas grösser sind als die des Aluminiums<sup>2)</sup>).

### 3. Die Ursache der Unterschiede in den Elektronenströmen.

Es ist die Frage, welcher Ursache diese Unterschiede in den Elektronenströmen zugeschrieben werden müssen. Man kann hierüber die folgenden vier Voraussetzungen machen.

1) Diese Oberfläche war nicht maximal empfindlich. 2) Vergleicht man die lichtelektrischen Ströme des an der Luft gefeilten Aluminiums mit denjenigen der Amalgame, die in derselben Weise behandelt sind, so findet man im allgemeinen, dass die Amalgame grössere Elektronenströme für alle wirksamen Wellenlängen geben. Eine absolute Beweiskraft besitzen dergleiche Experimente jedoch nicht, da die auf genannte Weise vorbehandelten Oberflächen nicht luftfrei sind. Vgl. A. SMITS und H. GERDING, Physikal. Z. 30, 322 bis 325. 1929.

1. An der Aluminiumoberfläche befindet sich (auch nach dem Schaben) noch etwas Luft, an der Amalgamoberfläche keine oder jedenfalls weniger als an der Oberfläche des Aluminiums.

2. Die Lichtreflexion ist für die Amalgame kleiner als für das Aluminium.

3. Das Quecksilber der Amalgame selbst besitzt einen lichtelektrischen Effekt, der also bei höheren Quecksilberkonzentrationen einen grösseren Einfluss ausübt.

4. Zwischen dem Aluminium und den Amalgamen besteht ein metallischer Unterschied.

Hinsichtlich der ersten Voraussetzung ist sofort einzuwenden, dass auch nach sehr vielen Schabungen in mehreren Experimenten keine grösseren Aufladungen erzielt wurden als die in der Tabelle 18 angegebenen, so dass die Anwesenheit von Luft an der Aluminiumoberfläche sehr unwahrscheinlich wird<sup>1)</sup>.

Die zweite Voraussetzung kann man nicht ohne Näheres zur Seite legen. Es ist im allgemeinen nicht zulässig, aus einem Unterschied in den Elektronenströmen von zwei verschiedenen Metalloberflächen bei Bestrahlung mit derselben Linie zu schliessen, dass auch ein Unterschied in den Grenzwellenlängen der reinen Metalle besteht, auch wenn die auffallende Lichtstärke dieselbe war. Wenn man die Grenzwellenlänge zu berechnen wünscht, so ist dafür der Quotient

$$\frac{\text{Anzahl der Elektronen}}{\text{Lichtstärke (adsorbiert)'}}$$

also berechnet für die absorbierte und nicht für die auffallende Stärke des Lichts, nötig. Eine genaue Kenntnis der Reflexionskonstanten für die verschiedenen Wellenlängen ist dann notwendig. Und obwohl ein Unterschied in diesen Konstanten für eine Aluminium- und eine Amalgamoberfläche von mehr als 100% (und für Licht grösserer Wellenlängen mehr) nicht wahrscheinlich ist, kann man nur durch Betrachtung der Grenzwellenlängen, abgeleitet aus direkten Messungen, diese Möglichkeit ausschalten. Aus diesen Messungen folgt (siehe Tabelle 17), dass die Grenzwellenlängen für Amalgame mit 0.25 und 0.38% Hg sicher grösser sind als die des Aluminiums: also bleiben nur die Möglichkeiten 3 und 4 übrig.

<sup>1)</sup> Auch widerspricht dieser Voraussetzung, dass die Aufladungen mit den kürzeren Wellenlängen, die nicht so luftempfindlich sind, ebenfalls stark verschieden sind.

In der dritten Voraussetzung spielt das Quecksilber der Amalgame eine wichtige Rolle, also angenommen, dass es selbst einen lichtelektrischen Effekt geben sollte. Diese Möglichkeit ist äusserst unwahrscheinlich:

a) durch die sehr geringen Quantitäten Quecksilber, die in den Amalgamen anwesend sind,

b) weil metallisches Quecksilber viel weniger empfindlich ist als das reine Aluminium. Die Grenzwellenlänge des Quecksilbers liegt nämlich bei  $2735 \text{ \AA}^1)$  oder  $3040 \text{ \AA}^2)$ . Nun ist es natürlich nicht sicher, dass die Quecksilberatome in dem Mischkristall Aluminium—Quecksilber dieselbe Grenzwellenlänge besitzen. Aber es bleibt doch sehr unwahrscheinlich, dass wenig Atome eines edlen Metalls<sup>3)</sup> in einer Legierung mit vielen Atomen eines unedlen Metalls einen wichtigen Beitrag zu dem lichtelektrischen Strom des Ganzen liefern könnten<sup>4)</sup>.

Also bleibt nur die vierte Möglichkeit: Der Unterschied zwischen den Amalgamen mit 0.25 oder 0.38 Atomproz. Quecksilber und reinem Aluminium soll einem Unterschied zwischen diesen Metallen selbst zugeschrieben werden. Das Quecksilber spielt dabei also eine mehr indirekte Rolle.

#### 4. Die Grenzwellenlängen des Aluminiums und der Amalgame.

Die Grenzwellenlänge kann bestimmt werden, wenn man die Zahl der Elektronen, freigemacht durch die Einheit des auffallenden (adsorbierten) Lichts, für verschiedene Wellenlängen als Ordinate darstellt gegen die Wellenlänge als Abszisse. Wird die erhaltene Kurve extrapoliert bis an die Wellenlängenchse, dann gibt der Schnittpunkt die Grenzwellenlänge an.

Die Anzahl der Elektronen durch die Lichteinheit freigemacht, ist für die verschiedenen Wellenlängen nicht gleich, nimmt aber ab, wenn die Wellenlänge grösser wird. In den folgenden Figuren sind einige der wichtigsten Mess-Serien dargestellt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> C. B. KAZDA, *Physic. Rev.* **26**, 643 bis 654. 1925. W. B. HALES, *Physic. Rev.* **32**, 950 bis 960. 1928. <sup>2)</sup> S. TAUBES, *Ann. Physik* **76**, 629 bis 672. 1925. <sup>3)</sup> Die

Ionisationsspannung eines Quecksilberatoms beträgt 10.38 Volt und diejenige des ersten Elektrons eines Aluminiumatoms 5.96 Volt. <sup>4)</sup> R. B. JONES (*Physic. Rev.* **34**, 227 bis 332. 1929) hat gezeigt, dass die Grenzwellenlänge eines Konglomerats

des Nickels und des Platins mit derjenigen des Nickels übereinstimmt. Nickel hat nämlich die grösste Grenzwellenlänge. <sup>5)</sup> Die  $\frac{E}{i}$ -Werte besitzen keine sehr

grosse Genauigkeit, da die Lichtintensitäten  $i$  mit der verfügbaren Apparatur nicht sehr genau bestimmt werden konnten.



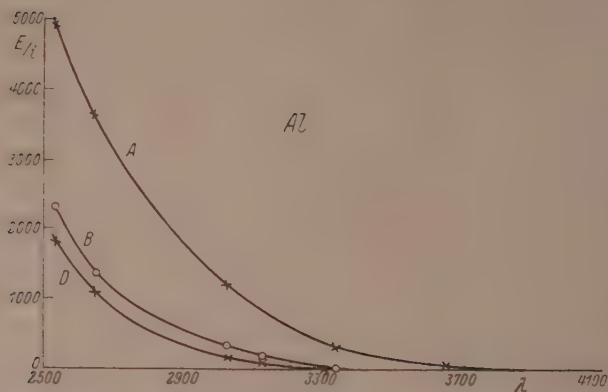


Fig. 5. Einfluss der Luft auf die Photoströme des Aluminiums. A. Eine zum grössten Teil luftfreie Oberfläche. B. Das Aluminium ist während 1 Stunde mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. D. Das Aluminium hat noch 72 weitere Stunden im Vakuum verbracht.

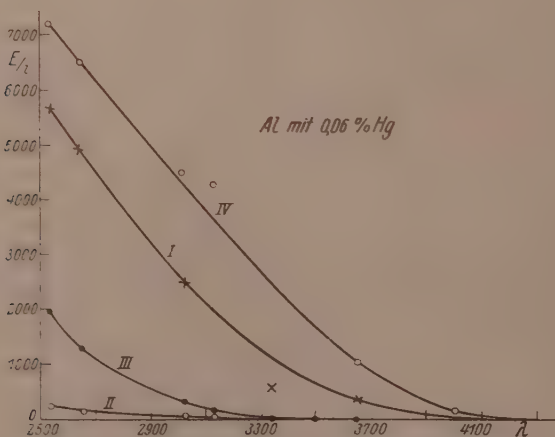


Fig. 6. Einfluss der Luft und des Schabens auf den lichtelektrischen Effekt des Amalgams mit 0.06% Hg. I. Eine an der Luft gefeilte Oberfläche. II. Die Oberfläche ist während 16 Stunden mit verdünnter Luft in Berührung gewesen. Die Luft ist noch nicht ausgepumpt. III. Der Effekt, nachdem die Luft fortgesaugt ist. IV. Die Oberfläche ist 85mal geschabt.

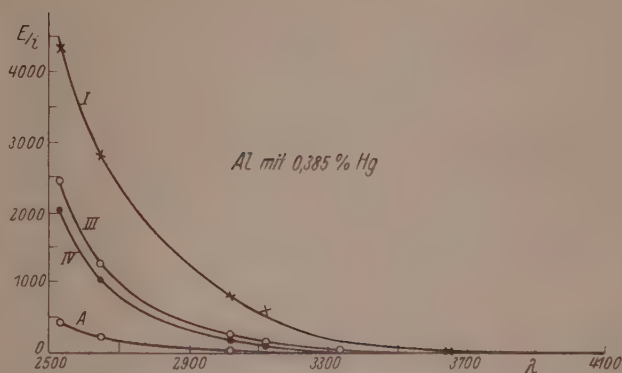


Fig. 7. Lichtelektrische „Ermüdung“ eines Amalgams mit 0.385 % Hg im Vakuum. I. 1 Stunde nach dem Einbringen ins Vakuum. III. 120 Stunden später. IV. Noch 67 Stunden später.

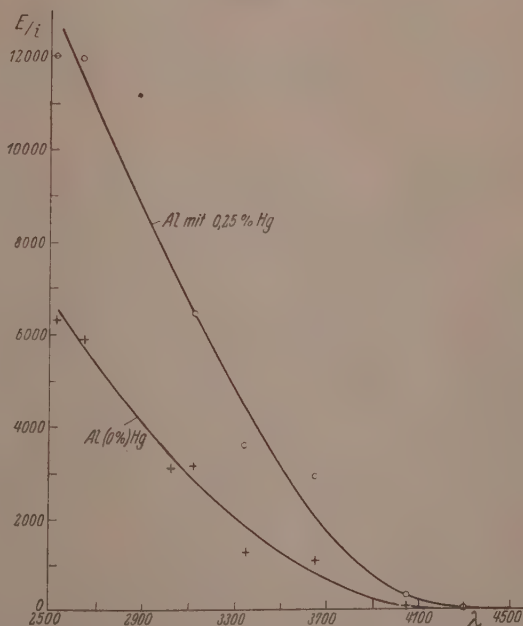


Fig. 8. Höchstaufladungen des Aluminiums und eines Amalgams mit 0.25 % Hg nach einer grossen Anzahl Schabungen.

Auch aus diesen Figuren folgt der Einfluss des Schabens auf die Elektronenströme und die Grenzwellenlänge (6) und derjenige des Zutretens von Luft auf diese Grössen (5, 7).

Die Fig. 8 zeigt, dass die Elektronenströme für dieselbe Lichtintensität für ein Amalgam grösser als für das reine Aluminium sind. Auch die Grenzwellenlänge ist für das Aluminium etwas näher beim Ultraviolett gelegen als die des Amalgams, wie es aus den direkten Messungen deutlicher zutage tritt.

Wie aus allen Figuren zu ersehen ist, ist die Extrapolation der  $E_i - \lambda$ -Kurven sehr schwierig. Die spektralen Empfindlichkeitskurven biegen sich in der Nähe der Wellenlängenchse stark um, so dass eine Extrapolation beinahe nicht möglich ist. Lässt man den letzten Teil dieser Kurven ausser Betracht und extrapoliert die steileren Teile, dann erhält man Werte der Grenzwellenlängen, die in starkem Widerspruch sind mit den direkten Messungen, auch falls man mit der Möglichkeit rechnet, dass ein Teil der Aufladungen in diesem Wellenlängengebiet zerstreutem Licht kürzerer Wellenlängen zugeschrieben werden muss (ungeachtet also der stark verschmälerten Spalte in diesem Gebiet).

Werden die spektralen Kurven extrapoliert, dann findet man eine Grenzwellenlänge für das Aluminium bei 4070 Å, während diese Grösse für das Amalgam 4180 Å beträgt. Experimentell findet man aus den direkten Messungen<sup>1)</sup>, dass das meist empfindliche Aluminium mit der Wellenlänge 4358 noch eine Aufladung von 0.5 cm (in 3 Minuten) gibt, während die Zahl für das Amalgam 4.8 cm (in 3 Minuten) beträgt. In beiden Fällen sind diese Ausschläge der 20. Teil der Ausschläge mit der vorangehenden Spektrallinie 4047. Das zerstreute Licht würde in diesem Gebiet also 5 % der Intensität der vorangehenden nicht sehr starken Linie 4047 betragen. Aber wie kommt es dann, dass die Linien 4916 und 5461 beim Aluminium einen Ausschlag geben, der beinahe denselben Wert hat wie der mit 4358, und wie erklärt man dann, dass die Linie 5461 noch etwas stärker wirkt als die Linie 4916. Hat man auch in diesen Fällen mit einer reellen Aufladung zu tun, dann ist das selbstverständlich, denn die Linie 5461 ist stärker als die Linie 4916, während in dem anderen Falle nicht einzusehen ist, warum eine Linie mit grösserer Wellenlänge (5461) mehr zerstreutes Licht

<sup>1)</sup> Siehe unter anderem die S. 21.



kürzerer Wellenlängen enthalten sollte als die Linie 4916. Und die Linie 5770 gibt beim Aluminium keine Aufladung des Elektrometers. Analoge Beispiele hat man bei den Amalgamen zur Verfügung. Meines Erachtens ist dem flachen Teil der spektralen Empfindlichkeitskurven volle oder wenigstens teilweise Realität zuzuschreiben. Die Extrapolation dieses Teils ist aber sehr schwierig, wenn nicht unmöglich.

Genaue Grenzwellenlängen sind für die untersuchten Metalloberflächen nicht anzugeben, zumal auch der Zustand der Oberfläche einen grossen Einfluss hat. Die Grenzen der wirksamen Wellenlängen sind die folgenden:

Aluminium. Wenig empfindlich (mit Luft bedeckt)  $\lambda$  3341.5 bis  $\lambda$  3650. Am empfindlichsten (stark geschabt): Extrapolation der  $\frac{E}{i}$  gegen  $\lambda$ -Kurve gibt 4070 Å<sup>1)</sup>. Aus direkten Messungen folgt:  $\lambda$  5770.  $\lambda_{gr}$  sicher grösser als 4358, wahrscheinlich etwas grösser als 5461.

Amalgam mit 0.06 % Hg. Wenig empfindliche Oberfläche (luftbedeckt) ungefähr 3650 Å. Eine am stärksten empfindliche: Extrapolation gibt 4100 Å, aus den direkten Messungen ist zu folgern:  $\lambda_{gr} > 4358$ , wahrscheinlich  $> 5461$  und etwas kleiner oder gleich als 5770 Å.

Amalgame mit 0.25 und 0.38 % Hg. Wenig empfindliche Oberfläche (luftbedeckt) etwas grösser als 3650 Å. Am stärksten empfindliche Oberfläche: Extrapolation gibt 4180 Å. Aus direkten Messungen: Wahrscheinlich  $> 6124$ , in der Tat  $> 5461$ .

Eine bestimmte Grenzwellenlänge ist für einen Stoff offenbar schwierig anzugeben. An der Metalloberfläche adsorbierte und in dem Metall in gelöstem Zustand anwesende Gase üben einen grossen Einfluss auf die genannten Grössen aus<sup>2)</sup>. Bei verschiedenen Metallen ist ein Einfluss von gelösten Gasen auf die lichtelektrischen Eigenschaften und auf die Grenzwellenlängen konstatiert<sup>3)</sup>. Nur für einige Metalle sind Untersuchungen an geschabten Oberflächen durchgeführt, und dabei hat man gefunden, dass Schaben eines Metalls eine Vergrösse-

1) Extrapolation des steileren Teils der  $\frac{E}{i}$  - gegen  $\lambda$ -Kurve. 2) Inwieweit gelöste Gase noch einen Einfluss haben auf die beschriebenen Untersuchungen an Aluminium und Aluminiumamalgamen ist nicht mit Sicherheit anzugeben. Ein Vergleich der Eigenschaften des Aluminiums mit denen der Amalgamen wird, auch bei Anwesenheit von gelösten Gasen, nicht unmöglich oder wertlos. 3) GUDDEN, *Lichtelektrische Erscheinungen*, S. 164.

rung der Elektronenströme verursacht, wobei gleichfalls eine Verschiebung der Grenzwellenlänge festzustellen ist<sup>1)</sup>.

Dieselben Schwierigkeiten wie beim Aluminium und bei den Amalgamen, insofern es die Extrapolation der spektralen Empfindlichkeitskurven anbelangt, treten auch bei anderen Metallen auf. Eine gute Übersicht über die hierüber bestehende Literatur befindet sich in dem schon mehrere Male genannten Buche von (GUDDEN<sup>2)</sup>). Er weist darauf hin, dass es nicht sicher ist, dass eine bestimmte Grenzwellenlänge für ein Metall anzugeben ist, aber dass es sehr gut möglich ist, dass es nur eine Frage der Lichtintensität und der Empfindlichkeit der gebrauchten Apparatur ist, wo die Grenzwellenlänge gefunden wird. Auch ist es noch die Frage, ob die spektrale Kurve mit endlicher Tangente, mit der Tangente Null oder gar asymptotisch die Wellenlängenchse erreicht.

Aus neueren genauen Messungen von R. SUHRMANN folgt<sup>3)</sup>, dass die spektrale Verteilung die Wellenlängenchse nicht mit endlicher Tangente schneidet. D. h., dass Extrapolation des ersten Teiles der Kurve keine Bedeutung hat. Jedenfalls ist es unmöglich, wenn man hier von einer Grenzwellenlänge sprechen will, diese bis auf einige Ångströmeinheiten genau festzulegen<sup>4)</sup>.

### 5.

Es ist also experimentell festgestellt, dass eine gereinigte Amalgamoberfläche eine stärkere Elektronenemission gibt als eine reine Aluminiumoberfläche.

Auch zwischen den Amalgamen untereinander ist noch ein Unterschied anwesend in dem Sinne, dass Amalgame mit 0.25 % oder 0.38 % Quecksilber, die sich in lichtelektrischer Hinsicht in derselben Weise verhalten, eine stärkere Emission verursachen als ein Amalgam mit nur 0.06 % Quecksilber.

Die Grenzwellenlänge ist für die Amalgame mit 0.25 und 0.38 % Hg grösser als die für das Amalgam mit 0.06 % Hg oder für das reine

<sup>1)</sup> Unter anderem R. A. MILLIKAN, *Physic. Rev.* **7**, 355 bis 388. 1916. Natrium und Lithium. K. HERRMANN, *Verh. Dtsch. physikal. Ges.* **14**, 557 bis 572. 1912. Mg und Al. H. KÜSTNER, *Physikal. Z.* **15**, 68 bis 75. 1914. Zink. <sup>2)</sup> B. GUDDEN, *loc. cit.*, S. 37ff. <sup>3)</sup> R. SUHRMANN, *Z. Physik* **33**, 63 bis 84. 1925. <sup>4)</sup> R. A. MILLIKAN extrapoliert bei seinen Bestimmungen der Höchstgeschwindigkeiten den höheren Teil seiner  $i$ - $V$ -Kurven. Der gebogene Teil dieser Kurven, nahe an der  $V$ -Achse gelegen, wird von ihm also der Wirkung zerstreuten Lichtes kürzerer Wellenlängen zugeschrieben.

Aluminium. Aus diesen Resultaten folgt als logischer Schluss, dass ein Unterschied zwischen den metallischen Zuständen des Aluminiums und der Amalgame besteht. Worin der genaue Unterschied steckt, ist nicht mit Sicherheit zu sagen, da die Theorien der Elektronen in Metallen zur Zeit noch wenig vollkommen sind. Man kann nur sagen, dass die Austrittsarbeit für ein Elektron aus den Aluminium-Quecksilberlegierungen kleiner ist als diese (Grösse beim Aluminium<sup>1)</sup>, was mit den unedleren Eigenschaften der Amalgame übereinstimmt. Der elektrochemische Unterschied, der zwischen Aluminium und den Amalgamen besteht und auch der Unterschied, der zwischen einem Amalgam mit 0.38 % und einem Amalgam mit 0.06 % Quecksilber besteht, ist mit dem Resultat der lichtelektrischen Untersuchung in bester Übereinstimmung.

## Kapitel IV.

### Allgemeine Bemerkungen.

#### 1. Die Ursache der lichtelektrischen „Ermüdung“.

Die Abnahme der Elektronenströme einer Oberfläche beim Stehen im Hochvakuum, auch wenn stets mit Licht derselben Intensität bestrahlt wird, wird im allgemeinen als lichtelektrische Ermüdung bezeichnet<sup>2)</sup>. Man hat festgestellt, dass die lichtelektrische Ermüdung nicht einer Wirkung des Lichts zuzuschreiben ist<sup>2)</sup> und ebensowenig der Anwesenheit von elektrischen Doppelschichten an der Metalloberfläche, die während der Belichtung entstehen sollten. Nach HALLWACHS und anderen liegt die Ursache in der Entstehung einer Gashaut an der Oberfläche, wobei die am ersten adsorbierten Atome den stärksten Einfluss auf den photoelektrischen Effekt ausüben. Nach HALLWACHS ist der Einfluss einer Gashaut sehr verständlich, denn LENARD hat gezeigt, dass langsame Elektronen von Gasen stark adsorbiert werden. Die Sache ist meines Erachtens nicht so einfach, weshalb wir im folgenden noch darauf zurückkommen.

<sup>1)</sup> Man kann die Austrittsarbeit  $\varphi_0$  auf einfache Weise aus der Grenzwellenlänge berechnen. Man hat nämlich  $h\nu_0 = e\varphi_0$  ( $\nu_0$  ist die Grenzfrequenz,  $\varphi_0$  ist die Austrittsarbeit). Durch Umrechnung findet man:  $\varphi = \frac{12300}{\lambda}$  ( $\lambda$  in Å). So ist z. B. für  $\lambda = 3650$ , die Austrittsarbeit gleich 3.38 Volt. <sup>2)</sup> Eine gute Übersicht findet sich bei H. S. ALLEN (Photoelectricity, S. 186 bis 206, 1925) und bei W. HALLWACHS [Handb. d. Radiologie, Bd. 3, S. 399 bis 415 (Literatur bis 1914)]. Siehe auch B. GUDDEN, loc. cit.

Auch am Aluminium sind mit unzerlegtem Licht Ermüdungserscheinungen studiert worden, wobei in einigen Fällen ein starker und in anderen Fällen kein Einfluss gefunden wurde<sup>1)</sup>. Aus den in den vorigen Seiten beschriebenen Experimenten folgt mit Sicherheit, dass die lichtelektrische Ermüdung an Aluminium und Aluminiumamalgamen zum grössten Teil von einer angelagerten Gas- (Luft-, wahrscheinlich Sauerstoff-) Schicht verursacht wird. Der Einfluss ist desto mehr bemerkbar, je reiner die ursprüngliche Oberfläche ist. Auch zeigt sich, dass die Dauer der Bestrahlung der Metalloberflächen keinen Einfluss ausübt.

In den letzten Jahren sind wenig Untersuchungen ausgeführt worden, die sich auf die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit beim Stehen im Vakuum beziehen. Der Einfluss des Entgasens des Metalls wurde dagegen sehr viel studiert. Im allgemeinen hat Erhitzung eine Abnahme der Totalempfindlichkeit zur Folge, wobei die Grenzwellenlänge nach kürzeren Werten verschoben wird<sup>2)</sup>. Man weiss aber nicht, in welchen Zustand die Oberfläche des Metalls beim Erhitzen gerät und dies ist ein Nachteil, weil die Oberflächenerscheinungen beim lichtelektrischen Effekt einen grossen Einfluss haben<sup>3)</sup>. Im Vakuum destillierte, sofort nach der Kondensation untersuchte Metalloberflächen, besitzen eine grosse Empfindlichkeit, die jedoch auch im Vakuum schnell abnimmt. G. B. WELCH<sup>4)</sup> hat vor einiger Zeit bei den im Vakuum geschabten Metallen *Ca*, *Fe*, *Co*, *Ni*, *Cu*, *Zn* und *Ge* Resultate gefunden, die übereinstimmen mit den von mir beim Aluminium und Aluminium-Quecksilberlegierungen gefundenen.

Im allgemeinen kann man also mit Sicherheit sagen, dass die lichtelektrische Ermüdung von Metallen im Vakuum (und in verdünnter Luft) verursacht wird durch die Absorption von Luft oder (und) von Kittdämpfen an den Metalloberflächen.

---

<sup>1)</sup> LADENBURG (Ann. Physik 12, 568 bis 570. 1903) findet für an der Luft geschabtes Aluminium in einem hochvakuierten Raum keine Ermüdungserscheinungen. Dies steht nicht im Widerspruch mit unseren Messungen, denn eine an der Luft gereinigte Oberfläche ist immer wenig empfindlich und geht im Vakuum auch wenig in Empfindlichkeit zurück. Die starke Ermüdung besteht beim im Vakuum geschabten Aluminium. <sup>2)</sup> Unter anderem R. SUHRMANN, Ann. Physik 67, 43 bis 68. 1922. Z. Physik 33, 63 bis 84. 1925. 13, 17 bis 34. 1923. <sup>3)</sup> Aus den GERMERSchen Versuchen (vgl. S. 17) folgt, dass eine lose adhärirte Schicht durch mässige Erhitzung zu vertreiben ist, wenigstens an einer Nickeloberfläche.

<sup>4)</sup> G. B. WELCH, Physic. Rev. 32, 657 bis 666. 1928.



## 2. Erklärung des Einflusses von adsorbierten Gasen.

Eine Erklärung soll imstande sein anzugeben, warum Sauerstoff (Luft) im allgemeinen eine Verminderung der Emission verursacht, während Wasserstoff — in Abhängigkeit des Metalls — meistens eine Vergrößerung der Emission veranlasst. Dieser letzte Einfluss ist nicht mit dem Vorschlag von HALLWACHS<sup>1)</sup> zu erklären. Eine Einsicht in die Wirkung einer Gasschicht bei lichtelektrischen Prozessen ist zu bekommen durch Vergleich mit den Resultaten von Untersuchungen über den Einfluss von Oberflächenschichten auf die thermische Elektronenemission eines Metalls. Besonders die amerikanischen Forscher LANGMUIR, KINGDON und DUSHMAN haben hierüber wichtige, interessante Untersuchungen gemacht<sup>2)</sup>.

Man muss eine Arbeit leisten, um ein Elektron aus neutralem Metall frei zu machen<sup>3)</sup>. Diese Arbeit  $b$  übt einen grossen Einfluss auf den thermischen Elektronenstrom aus. RICHARDSON<sup>4)</sup> hat nämlich gezeigt, dass für die Stromstärke bei dieser Emission die Gleichung  $i = AT^2 e^{-\frac{b}{T}}$  gilt<sup>5)</sup>.

Wird ein Metall wie Wolfram ganz mit einer Schicht eines unedlen Metalls (z. B. Thorium oder Caesium) bedeckt, dann wird die Austrittsarbeit  $b$  durch das positive Kontaktpotential, das diese Metalle in bezug auf Wolfram besitzen<sup>6)</sup>, erniedrigt, was nach der RICHARDSONschen Gleichung eine Zunahme der Elektronenemission verursacht<sup>7)</sup>. Eine teilweise bedeckte Oberfläche gibt eine kleinere Emission als eine ganz bedeckte, doch ist die Emission zu gleicher Zeit stark abhängig von der Weise, worin die Thoriumatome über die Oberfläche

<sup>1)</sup> Absorption der langsamen Elektronen durch adsorbierte Gase. Eine solche Absorption spielt vielleicht eine Rolle bei den Messungen, wobei sich ein wenig Luft in dem Apparat befindet. Siehe z. B. Tabelle 14, S. 19. <sup>2)</sup> J. LANGMUIR, *Physic. Rev.* **22**, 357 bis 398. 1923. K. H. KINGDON, *Physic. Rev.* **24**, 510 bis 522. 1924. S. DUSHMAN und J. W. EWALD, *Physic. Rev.* **29**, 857 bis 870. 1927. M. R. ANDREWS, *Physic. Rev.* **33**, 454 bis 458. 1929. J. A. BECKER, *Physic. Rev.* **28**, 341 bis 361. 1926. ANN. C. DAVIES und R. N. MOSS, *Phil. Mag.* **5**, 989 bis 1010. 1929. J. LANGMUIR und K. H. KINGDON, *Pr. Roy. Soc. (A)* **107**, 61 bis 79. 1925. <sup>3)</sup> O. W. RICHARDSON, *Emission of Electricity from hot Bodies*, S. 30. J. FRENKEL, *Vorlesungen über Wellenmechanik*, § 15. A. GÜNTHERSCHULZE, *Handb. d. Physik*, Bd. **13**, Kap. 4. <sup>4)</sup> O. W. RICHARDSON, *loc. cit.* <sup>5)</sup> Vgl. auch für andere Formeln A. GÜNTHERSCHULZE, *loc. cit.* <sup>6)</sup> Vgl. J. LANGMUIR und K. H. KINGDON, *Physic. Rev.* **34**, 129 bis 135. 1929. K. SIXTUS, *Ann. Physik* (5) **3**, 1017 bis 1054. 1929. <sup>7)</sup> Für  $W$  mit  $Th$  ist der Strom bei derselben Temperatur 100000 mal so gross als bei reinem Wolfram (LANGMUIR).

verteilt sind. Sind die Thoriumatome unregelmässig über die Oberfläche verteilt, so können die Kraftfelder des Wolframs besser ihre Gegenwirkung ausüben als in dem Falle, wo grössere Stellen völlig mit Thorium bedeckt sind. Im ersten Falle ist die Emission dementsprechend viel kleiner<sup>1)</sup>. Wird das Wolfram mit Sauerstoff (edler!) bedeckt, so nimmt die Austrittsarbeit zu und die Emission wird stark herabgesetzt<sup>2)</sup>.

C. ZWIKKER hat noch gezeigt<sup>3)</sup>, dass die Änderung der Emission mit der Temperatur bei einer Metalloberfläche die adsorbierten Gase enthält — was RICHARDSON<sup>4)</sup> Anlass gab zu der Annahme, dass die „Konstante“  $A$  aus seiner Gleichung temperaturabhängig ist — zu erklären ist mit Hilfe der einfachen Annahme, dass die adsorbierten Gasmoleküle permanente Dipole sind, wobei das gesamte Dipolmoment sich mit der Temperatur ändert (vgl. LANGEVIN), und wodurch die Austrittsarbeit  $b$  der nicht homogenen Oberfläche einen anderen Wert annimmt.

Die Elektronen, die eine Metalloberfläche verlassen haben, erfahren eine starke Kraft, die sie wieder in die Oberfläche zurückziehen will. Es ist darum nötig, einen beschleunigenden Potentialunterschied zwischen Kathode und Anode anzulegen, damit der Sättigungsstrom erreicht wird<sup>5)</sup>. Aus Experimenten von J. A. BECKER und D. W. MUELLER folgt nun mit grosser Wahrscheinlichkeit<sup>6)</sup>, dass der Sättigungsstrom an reinen Oberflächen viel leichter erreicht wird als bei gemischten Oberflächen, wo auch mit einer hohen beschleunigenden Spannung noch keine Sättigung des Stromes erreicht wird<sup>7)</sup>.

Bei lichtelektrischen Messungen an reinen Oberflächen und an Oberflächen, die ganz oder teilweise mit einem anderen Stoff bedeckt sind, kann man Resultate erwarten, die übereinstimmen mit denjenigen bei der Glühelektronenemission in derartigen Fällen erhaltenen. Die kinetische Energie der Elektronen macht es für ein Elektron möglich, die Potentialschwelle an der Metalloberfläche zu überwinden. Es ist dabei so gut wie gleichgültig, ob das Elektron diese kinetische

<sup>1)</sup> LANGMUIR leitet dies aus der Theorie von SCHOTTKY ab. <sup>2)</sup> K. H. KINGDON, *Physic. Rev.* **24**, 510 bis 522. 1924. <sup>3)</sup> C. ZWIKKER, *Physikal. Z.* **30**, 578 bis 580. 1929.

<sup>4)</sup> O. W. RICHARDSON, *Emission of Electricity from hot Bodies*, S. 135 und 136. <sup>5)</sup> Vgl. *Handb. d. Physik*, Bd. 13, Kap. 4, Ziffer 11, 12 und 13.

<sup>6)</sup> J. A. BECKER und D. W. MUELLER, *Physic. Rev.* **31**, 431 bis 440. 1928.

<sup>7)</sup> Auch die Kraft in dem an der Metalloberfläche gelegenen kritischen Gebiet ist im Falle der nicht homogenen Oberflächen grösser.

Energie aus einem Zusammenstoss mit einem Lichtquant oder infolge Erhitzung des Metalldrahtes erhält. Die Potentialschwelle an der Metalloberfläche spielt bei beiden Arten der Emission eine prinzipielle Rolle. Die Austrittsarbeit eines Elektrons ist auch bei lichtelektrischen Messungen für eine reine Oberfläche verschieden von der Arbeit für eine teilweise bedeckte Oberfläche desselben Metalls<sup>1)</sup>.

Wenn eine Aluminium- oder Aluminiumamalgamoberfläche mit Sauerstoffmolekülen bedeckt wird, wie es in den vorangehenden Untersuchungen mehrere Male der Fall war, so ist eine Vergrösserung der Austrittsarbeit zu erwarten, weil Sauerstoff einen negativen Kontaktpotentialunterschied gegen Aluminium (und Amalgam) zeigt. Die Grenzwellenlänge wird nach kürzeren Wellen verschoben. Diese Verschiebung ist von dem Bedeckungsfaktor abhängig, wobei — wenn die Verteilung der Gasmolekülen unregelmässig ist — eine Zunahme dieses Faktors eine Abnahme der Grenzwellenlänge verursacht. In der Tat ist diese Verschiebung bei den Messungen wahrgenommen, wobei sich zeigte, dass eine Zunahme der Luft-(Sauerstoff-) Bedeckung eine Vergrösserung der Austrittsarbeit zur Folge hatte<sup>2)</sup>.

Zu gleicher Zeit hat dies eine Verkleinerung des Quotienten  $\frac{e}{h\nu}$  für alle Wellenlängen zur Folge, am stärksten wird jedoch der genannte Quotient für grössere Wellenlängen herabgesetzt. Dieses Resultat wird unzweifelhaft mit den folgenden Tatsachen zusammenhängen:

a) Die Maximalgeschwindigkeit eines Photoelektrons ist nach dem Gesetz von EINSTEIN für längere Wellen kleiner als für kürzere.

b) Nur ein Teil der frei gemachten Elektronen besitzt diese maximale Geschwindigkeit.

Ein Elektron, welches das Metall verlassen hat, muss noch die entgegengewirkende Kraft in dem nahe an der Oberfläche gelegenen kritischen Gebiet überwinden, ehe man es als wirklich frei betrachten kann. Die Komponente der Geschwindigkeit senkrecht zur Oberfläche spielt dabei eine wichtige Rolle. Diese Geschwindigkeitskomponente hängt ab von der Totalgeschwindigkeit und von dem Winkel zwischen Austrittsrichtung und Metalloberfläche. Man kann daraus leicht ent-

<sup>1)</sup> Bei lichtelektrischen Untersuchungen hat man im allgemeinen den Einfluss von Gasen auf die Emission studiert. <sup>2)</sup> Fig. 5, 6 und 7.

nehmen, dass eine Vergrößerung der Austrittsarbeit die langsamen Elektronen am meisten beeinflusst, also die stärkste Abnahme der  $\frac{e}{i}$ -Werte für die längeren Wellenlängen verursacht<sup>1)</sup>. Dies wird in noch stärkerem Masse geschehen, wenn, wie J. A. BECKER und auch D. W. MUELLER es für die Glühemission annehmen<sup>2)</sup>, die Kraft in dem kritischen Gebiet und die Ausdehnung dieses Gebietes für eine nicht homogene Oberfläche grösser sind als für eine reine Oberfläche. In der Tat ist bei Untersuchungen an gemischten Oberflächen gefunden, dass der lichtelektrische Strom dann schwierig zu sättigen ist, besonders bei Belichtung mit Wellenlängen, die nur wenig kleiner als die Grenzwellenlängen sind<sup>3)</sup>.

Wasserstoff als elektropositiveres Element kann bei verschiedenen edlen Metallen eine Zunahme der Elektronenemission verursachen<sup>4)</sup>. Die Sache ist hier sicherlich komplizierter, weil ein grosser Teil des Wasserstoffs sich in verschiedene Metalle auflöst<sup>5)</sup>.

1) Eine Verschiebung der Grenzwellenlänge von 4100 Å nach 3700 Å hat auf die Geschwindigkeit der Elektronen, frei gemacht durch die Linie 3650, einen relativ viel grösseren Einfluss als auf die Geschwindigkeiten der Elektronen, die bei Belichtung mit den Linien 2536 oder 2378 aus dem Metall entfernt werden. Und dies verursacht eine relativ stärkere Abnahme der Quotienten  $\frac{e}{i}$  im ersten Falle.

2) Loc. cit.

3) R. SUHRMANN, Naturw. 16, 366 und 616 bis 617. 1928. B. GUDDEN, Naturw. 16, 547. 1928. J. A. BECKER, Naturw. 17, 12. 1929.

Der ZWICKERSCHEN Theorie zufolge hat man auch für eine mit einer Gasschicht bedeckte Oberfläche eine Änderung der Austrittsarbeit mit der Temperatur zu erwarten. Eine solche Änderung ist wahrscheinlich schwierig zu finden, weil die Gasschicht sich auch mit der Temperatur ändern wird (GERMER z. B.).

4) Auch für sehr unedle Metalle — z. B. die Alkalimetalle — kann Wasserstoff eine Vergrößerung der Elektronenemission verursachen. Siehe z. B. H. R. LAIRD, Physic. Rev. 34, 463 bis 473. 1929. R. SUHRMANN und H. THEISSING, Z. Physik 52, 453 bis 463. 1928.

5) Der starke Einfluss des Wasserstoffs hängt damit zusammen, dass der Wasserstoff in Metallen im atomaren Zustand anwesend ist, wobei die Atome noch für einen Teil in Protonen und Elektronen dissoziiert sind. Siehe die Untersuchungen von SIEVERTS, BORELIUS, RICHARDSON und A. COEHN und Mitarbeiter (z. B. A. COEHN, Z. Elektrochem. 35, 676 bis 680. 1929).

Beim Platin hat der gelöste Wasserstoff einen grossen Einfluss auf die Elektronenemission (z. B. R. SUHRMANN, Z. Physik 33, 63 bis 84. 1925. L. A. DUBRIDGE, Physic. Rev. 29, 451 bis 465. 1927. 32, 961 bis 966. 1928).



### 3. Lichtelektrische Untersuchungen an Aluminium, ausgeführt von anderen Forschern<sup>1)</sup>.

R. POHL und P. PRINGSHEIM fanden, dass die Empfindlichkeit des im Vakuum destillierten Aluminiums beim Stehen im Vakuum zunimmt, was nicht in Übereinstimmung ist mit den Wahrnehmungen von allen anderen Untersuchern.

Nach O. W. RICHARDSON und K. T. COMPTON liegt die Grenzwellenlänge bei 3600 Å. S. C. ROY bestimmte diese Grösse zu 3460 Å.

J. KLUGE hat gezeigt, dass Erwärmung des Aluminiums („Grauglut“) eine starke Empfindlichkeitszunahme verursacht (vgl. auch J. R. NIELSEN). Er hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Aluminium das Licht stark reflektiert, was eine Unsicherheit in der Bestimmung des Quotienten  $\frac{e}{i}$  mit sich bringt.

P. LUKIRSKY und S. PRILEZAEV haben die Grenzwellenlänge mit Hilfe einer verbesserten Gegenspannungsmethode (besseres radiales Feld) zu bestimmen versucht<sup>2)</sup>. Sie finden die Abwesenheit einer scharfen roten Grenze. Durch Extrapolation (unter Vernachlässigung der sehr schwachen Ströme) finden sie eine Grenzwellenlänge von 4132 Å für das reine Aluminium, ein Wert, der in guter Übereinstimmung ist mit der von mir an einer abgedrehten Oberfläche gefundenen<sup>3)</sup>.

Im allgemeinen gilt für andere Metalle — vielleicht in weniger starkem Masse als beim Aluminium — der Einfluss von oberflächlichen Verunreinigungen auf den lichtelektrischen Effekt. GUDDEN sagt<sup>4)</sup>: „Der wunde Punkt aller Untersuchungen äusserer lichtelektrischer Wirkung ist und bleibt die Erfüllung der Oberflächenbeschaffenheit ... Die grossen Unstimmigkeiten der Beobachtungsergebnisse zeigen, dass von einer befriedigenden Lösung dieser Schwierigkeiten

<sup>1)</sup> R. POHL und P. PRINGSHEIM, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 546 bis 554. 1912. K. HERRMANN, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **14**, 557 bis 572. 1912. O. W. RICHARDSON und K. T. COMPTON, Phil. Mag. **24**, 575. 1912. J. R. NIELSEN, Abstract in Physic. Rev. **22**, 525. 1923. G. B. BANDOPADHYAYA, Pr. Roy. Soc. (A) **120**, 46 bis 58. 1928. S. C. ROY, Pr. Roy. Soc. (A) **112**, 599 bis 630. 1926. J. KLUGE, Ann. Physik **82**, 432 bis 448. 1927. P. LUKIRSKY und S. PRILEZAEV, Z. Physik **49**, 236 bis 258. 1928. Aluminium-Quecksilberlegierungen sind früher noch nicht untersucht. <sup>2)</sup> Das Aluminium wird nicht entgast und ebensowenig im Vakuum geschabt. Es wird an der Luft abgedreht und dann schnell in den Apparat gebracht. <sup>3)</sup> Wenn man Rechnung hält, mit der Schwierigkeit genau dieselben Oberflächen zu bekommen, und wenn man den Einfluss der Luft in Betracht zieht, so kann man sagen, dass die verschiedenen in der Literatur angegebenen Grenzwellenlängen an sich sehr gut möglich sind. <sup>4)</sup> Lichtelektrische Erscheinungen, S. 9.

noch keine Rede ist. Bei Würdigung der einzelnen Messungen ist die Frage der Oberflächenbeschaffenheit daher stets im Auge zu behalten.“

### Zusammenfassung.

1. Der lichtelektrische Effekt von Aluminium und Aluminium-amalgamen ist an in Vakuum geschabten, an der Luft gefeilten und an mit Luft bedeckten Oberflächen studiert worden.

2. Der Quotient  $\frac{e}{i}$  (Elektronenstrom geteilt durch Lichtintensität) wird beim Schaben im Vakuum sowohl bei Aluminium wie bei den Amalgamen grösser, am meisten jedoch für die Wellenlängen, die nahe der Grenzwellenlänge gelegen sind. Die Grenzwellenlänge verschiebt sich zu gleicher Zeit nach grösseren Werten.

3. Der Quotient  $\frac{e}{i}$  nimmt für geschabte Oberflächen beim Stehen im Vakuum ab, am stärksten für die grösseren Wellenlängen. Die Grenzwellenlänge verschiebt sich nach dem Ultraviolett. Die Empfindlichkeitsabnahme findet in verdünnter Luft viel schneller statt.

4. Fortgesetztes Schaben im Vakuum gibt Maximalwerte für die Elektronenströme und für die Grenzwellenlängen. Diese Maximalwerte sind am kleinsten für das Aluminium, etwas grösser für ein Amalgam mit 0.06 % Hg und am grössten für die Amalgame mit 0.26 und 0.38 % Quecksilber.

5. Die gefundene Anwesenheit von adsorbierten Luft (Sauerstoff?) - Schichten an den untersuchten Metalloberflächen ist mit den Untersuchungen von DAVISSON, GERMER, RUPP über die Elektronenbeugung an Nickel- und Aluminiumkristalloberflächen in bester Übereinstimmung.

6. Die spektrale  $\left(\frac{e}{i} \text{ gegen } \lambda\right)$  Kurve ist schwierig zu extrapolieren. Die Kurve biegt sich nämlich für grössere Wellenlängen stark nach der Wellenlängenchse um.

7. Die Grenzwellenlängen der verschiedenen Oberflächen sind:

Metall	Stark geschabte Oberfläche <sup>1)</sup>	„Direkte“ Messungen	
		Luftbedeckt	Geschabt
Al	4070 Å	3400 Å	5460
Al. Hg 0.06 %	4100 „	± 3650 „	5770
Al. Hg 0.26 %	4180 „	3650 „	6125
Al. Hg 0.38 %	4180 „	3650 „	6125

<sup>1)</sup> Extrapolation des steileren Teils der spektralen Kurve.

8. Reine Amalgamoberflächen mit 0.26 und 0.38 % *Hg* besitzen also die grösste Grenzwellenlänge und die kleinste Austrittarbeit für ein Elektron. Dieses Resultat stimmt mit den Theorien, die die Passivität in erster Linie einem Unterschied dem aktiven und dem passiven Zustand des Metalls selbst zuschreiben, überein.

9. Die lichtelektrische Ermüdung ist einer langsamen Luftadsorption zuzuschreiben.

10. Die Abnahme der lichtelektrischen Empfindlichkeit bei Luft (Sauerstoff)-Adsorption ist dem negativen Kontaktpotential zuzuschreiben, das ein Sauerstoffmolekül gegen das unterliegende Metallatom besitzt. Die Austrittarbeit wird dadurch erhöht.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Prof. Dr. A. SMITS, herzlichst Dank zu sagen für sein Interesse an dieser Arbeit und für die freundliche Bereitwilligkeit, womit er die Apparatur zu meiner Verfügung stellte.

Amsterdam, Laboratorium f. allg. u. physikal. Chemie der Universität.  
Juli 1930.

## Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall.

Von

Hans-Joachim Schumacher<sup>1)</sup> und Gerhard Sprenger.

(Eingegangen am 10. 6. 30.)

Bemerkungen zu den von RIESENFELD und WASSMUTH geäußerten Einwänden gegen eine von SCHUMACHER und SPRENGER gegebene Deutung des Ozonzerfalls. Es wird gezeigt, dass die von RIESENFELD und WASSMUTH vertretene Anschauung über den thermischen und photochemischen Ozonzerfall mehrere wenig wahrscheinliche Annahmen verlangt, um mit den experimentellen Ergebnissen in Einklang zu bleiben.

### Einleitung.

In einer an dieser Stelle kürzlich erschienenen Abhandlung erheben RIESENFELD und WASSMUTH<sup>2)</sup> Einwände gegen eine von SCHUMACHER und SPRENGER<sup>3)</sup> gegebene Deutung des thermischen Ozonzerfalls und entwickeln eine eigene Theorie des thermischen und photochemischen Ozonzerfalls. Im folgenden soll zu diesen Einwänden und, weil der eine von uns gleichzeitig mit R. u. W., aber an anderer Stelle<sup>4)</sup> auch den photochemischen Zerfall behandelt hat, auch zu den weiteren Ausführungen von R. u. W. kurz Stellung genommen werden. Es sei schon jetzt betont, dass wir uns diesen Einwänden nicht anschließen können, und dass die Anschauungen von SCH. u. SP. aufrecht erhalten werden müssen.

### Zum thermischen Ozonzerfall.

Ein wesentlicher Teil der Arbeit von SCH. u. SP. bestand in der Feststellung, dass die Geschwindigkeit des bimolekularen Ozonzerfalls verständlich ist, wenn man annimmt, dass auch innere Energie Beiträge zur Aktivierungsenergie liefern kann. In einer kritischen Übersicht über die bis jetzt den thermischen Ozonzerfall behandelnden Arbeiten war überdies gezeigt worden, dass eine Kettenreaktion in der von R. u. W. angegebenen Form die experimentellen Tatsachen nicht zu deuten vermag, und dass andererseits die von ihnen gemachten Annahmen zu theoretischen Schwierigkeiten führen.

Es war ferner ausdrücklich darauf hingewiesen worden, dass die Berücksichtigung innerer Freiheitsgrade keineswegs originell ist, wie

<sup>1)</sup> HANS-JOACHIM SCHUMACHER, International Research Fellow in Chemistry Princeton N. J.    <sup>2)</sup> RIESENFELD und WASSMUTH, Z. physikal. Ch. (B) 8, 314. 1930, fernerhin als R. u. W. bezeichnet.    <sup>3)</sup> H.-J. SCHUMACHER und G. SPRENGER, Z. physikal. Ch. (B) 6, 446. 1930, fernerhin als SCH. u. SP. bezeichnet.    <sup>4)</sup> H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. 52, 2377. 1930.



der Hinweis auf die Darstellung von HINSELWOOD<sup>1)</sup> und die grundlegende Arbeit von CHRISTIANSEN<sup>2)</sup> zeigt. War vorher jedoch nur die Möglichkeit der Bedeutung innerer Freiheitsgrade für die Aktivierung in bimolekularen Reaktionen in Betracht gezogen worden, so liegt unseres Wissens hier der erste Fall vor, in dem tatsächlich gezeigt wurde, dass die Berücksichtigung der inneren Freiheitsgrade zur Deutung der Beobachtungen nützlich und ausreichend ist.

R. u. W. lehnen die Annahme der Beteiligung innerer Freiheitsgrade für die Aktivierung aus im wesentlichen zwei Gründen ab. Der eine ist: Sollten kritische Freiheitsgrade die Ursache des Ozonzerfalls sein, so müssten sich diese durch anomal hohe Werte der spezifischen Wärme bemerkbar machen. Dies sei aber nach Beobachtungen von RICHARZ<sup>3)</sup> nicht der Fall. Hierzu ist zu bemerken, dass bereits vier Quadratsterme ausreichen, um beim Ozonzerfall die gefundene Geschwindigkeit zu erklären. Keineswegs ist also eine anomal hohe spezifische Wärme für  $O_3$  erforderlich. RICHARZ fand für  $c_v$  bei Zimmertemperatur 7 cal. Bei  $100^\circ C$ , der Temperatur der Zerfallsmessungen, ist  $c_v$  natürlich noch grösser. Die starke Reaktionsfähigkeit des Ozons spricht dafür, dass  $c_v$  bereits bei diesen Temperaturen stark ansteigt. Ein Wert um  $c_v \sim 8$  cal ist durchaus möglich, und er ist ausreichend.

Der zweite Einwand von R. u. W. liegt in der Behauptung, dass ultrarote Strahlung den Zerfall von Ozon bewirken müsste, wenn innere Energie zur Anregung diene. Versuche von HIBBEN<sup>4)</sup> hätten aber gezeigt, dass Absorption ultraroten Lichtes keinen Einfluss auf den Zerfall habe. Hierzu muss gesagt werden, dass man bei den Verbindungen, die monomolekularen Zerfall zeigen, und bei denen man doch sicherlich innere Energie als Aktivierungsenergie ansehen muss, noch niemals eine merkliche Reaktionsbeschleunigung durch Infrarotabsorption erreichen konnte<sup>5)</sup>. Beim Ozon liegen die Verhältnisse so, dass neun bis zehn Schwingungsquanten<sup>6)</sup> benötigt werden, um die nötige Aktivierungsenergie zu erhalten. Eine merkliche Beeinflussung durch Infrarotbestrahlung ist also nicht zu erwarten.

<sup>1)</sup> G. N. HINSELWOOD, *Kinetics of Chem. Change in Gas. Systems*, S. 198ff. Oxford 1926.    <sup>2)</sup> J. A. CHRISTIANSEN, *Pr. Cambridge Soc.* (4) **23**, 438. 1926.

<sup>3)</sup> RICHARZ, *Ann. Physik* (4) **10**, 639. 1906.    <sup>4)</sup> HIBBEN, *Pr. Nat. Acad. Washington* **13**, 626. 1927. *J. Am. chem. Soc.* **50**, 939. 1928.    <sup>5)</sup> Siehe Literatur-

zusammenstellung bei O. K. RICE, *Réunion Internationale de Chimie Physique*, S. 300. 1928.    <sup>6)</sup> A. ÖLANDER, *Z. physikal. Ch. (B)* **7**, 318. 1930.

Die beiden soeben behandelten Einwände sind die einzigen, die R. u. W. anführen. Wir glauben nicht, dass hierdurch die Brauchbarkeit unserer Theorie in Frage gestellt ist. Zu dem von R. u. W. vorgeschlagenen Kettenmechanismus müssen jedoch nach wie vor einige Bedenken geäußert werden.

Um die experimentelle Tatsache zu erklären, dass der thermische Ozonzerfall unabhängig vom Sauerstoffdruck verläuft<sup>1)</sup>, nehmen R. u. W.<sup>2)</sup> an, dass die gesamte Energie (Zerfalls- und Anregungsenergie) eines Prozesses  $O_3^* \rightarrow O_3^* = 3O_2^*$ , die auf drei Sauerstoffmolekeln verteilt ist, durch diese wieder ohne Verlust auf das Ozon übertragen wird. Bei kleiner Ozonkonzentration muss dann die  $O_2^*$ -Molekel von sehr langer Lebensdauer sein, um die Energie zu behalten. Ein derartiger Vorgang ist vielleicht möglich, aber nicht wahrscheinlich. Eine experimentelle Bestätigung eines solchen von R. u. W. geforderten Vorgangs ist unseres Wissens in der Literatur<sup>3)</sup> noch nicht vorhanden.

Bei der Mehrzahl der bekannten Energieketten findet nach HINSHELWOOD<sup>4)</sup>, SEMENOFF<sup>5)</sup>, ihren Mitarbeitern und anderen Forschern<sup>6)</sup> eine Hemmung durch Wände und Fremdgase statt. Beide Tatsachen zeigen, dass zum mindesten ein Teil der Energie an Fremdmoleküle abgegeben werden kann<sup>7)</sup>. Ohne uns der allgemein anerkannten Ansicht zu verschliessen, dass in vielen Prozessen spezi-

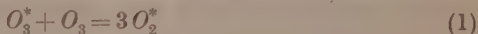
<sup>1)</sup> E. H. RIESENFELD und BOHNHOLTZER, Z. physikal. Ch. **130**, 241. 1927. E. H. RIESENFELD und H.-J. SCHUMACHER, Z. physikal. Ch. **138**, 268. 1928. Sch. u. Sp., loc. cit. <sup>2)</sup> R. u. W., loc. cit. <sup>3)</sup> Die von R. u. W. in ihrer Abhandlung angegebenen Literaturangaben liefern keine wesentliche Stütze für ihre Hypothese.

BODENSTEIN (Z. Elektrochem. **22**, 50. 1916) nahm damals angeregte  $Cl_2$ -Molekeln an, aber das geschah zu einer Zeit, wo man über deren Lebensdauer nichts genaues wusste. Zudem haben dann gerade in diesem Falle die Arbeiten von FRANCK über die Dissoziation der Halogene zum Ersatz der angeregten Molekeln durch Atome geführt. <sup>4)</sup> G. N. HINSHELWOOD, loc. cit., S. 178ff. <sup>5)</sup> SEMENOFF, Chem. Rev. **3**, 347. 1929. <sup>6)</sup> M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **35**, 535. 1929. <sup>7)</sup> Bei einigen Reaktionen, z. B. der von HINSHELWOOD (loc. cit., S. 180) untersuchten  $H_2 + O_2$ -Vereinigung wirken Fremdgase beschleunigend dadurch, dass sie den desaktivierenden Einfluss der Wand unterdrücken. Der Mechanismus dieser Reaktionen ist jedoch noch nicht ganz geklärt. Fremdgase üben auch noch andere Wirkungen aus (z. B. bei Dreierstößen), so dass sich mehrere Einflüsse überlagern.

In jedem Falle ist die Lage prinzipiell verschieden von der beim Ozon. Im allgemeinen brauchen die angeregten Molekeln keine besonders grosse Lebensdauer zu besitzen, auch braucht nicht angenommen zu werden, dass die Gesamtenergie übertragen wird. Vor allem aber sind die aktiven Molekeln für gewöhnlich nur Zwischenprodukte in kleiner Konzentration, so dass sie nur geringe Möglichkeit haben, ihre Energie an gleichartige Molekeln abzugeben.

fische Energieübertragung eine Rolle spielt, so soll doch im folgenden gezeigt werden, dass die Vorschläge von R. u. W. zu Annahmen zwingen, die als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen sind.

In unserer ersten Arbeit<sup>1)</sup> hatten wir die selbstverständliche Forderung betont, dass bei Angabe eines Kettenmechanismus notwendigerweise ein Ende der Kette angegeben werden muss, da andernfalls natürlich die Reaktion in eine Explosion auslaufen muss. Hierauf geben R. u. W. nun folgenden Mechanismus für den thermischen Ozonzerfall an:



Hierzu ist nun zunächst folgendes zu bemerken: Die Kenntnis von Kettenreaktionen ist jetzt allmählich soweit gesichert, dass aus der zugrunde gelegten Reaktionsfolge auf das Geschwindigkeitsgesetz der Gesamtreaktion geschlossen werden kann. Über die angegebenen Reaktionen (1) bis (4) lässt sich sagen, dass sie keineswegs zu einem Geschwindigkeitsausdruck von der Form

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k[O_3]^2$$

führen und daher abzulehnen sind.

Es treten jedoch auch noch andere Schwierigkeiten in dieser Reaktionsfolge auf. Die einzigen Wege zum Abbruch der Kette sind Reaktion (3) und (4). Wegen der kleinen Konzentration von  $O_2^*$  kann Reaktion (3) nur selten und Reaktion (4) wegen des Dreierstosses noch erheblich seltener auftreten. Hieraus folgt aber, dass eine  $O_2^*$ -Molekel entweder sehr viele Male ( $10^5$  bis  $10^6$ mal) mit einer  $O_2$ -Molekel elastisch zusammenstossen muss oder aber allemal so, dass die Anregungsenergie ganz und ungeteilt von einer Molekel auf die andere überspringt. Das erste kann man nicht annehmen, da erfahrungsgemäss zwischen gleichartigen Molekeln besonders leicht Energieübertragung statthat. Das Schema verlangt also Übertragung der Gesamtenergie, und zwar sehr oft hintereinander ( $10^5$  bis  $10^6$ mal).

Nun besitzt die  $O_2$ -Molekel sicher ihre Energie als Rotation und Vibration, d. h. es ist eine Anzahl dieser Quanten angeregt. Ein Fall, dass ein derartiges Gebilde seine Energie ständig ungeteilt abgibt oder auch nur abgeben kann, ist bislang weder beobachtet noch po-

<sup>1)</sup> SCH. u. SP., loc. cit.

studiert worden. Der viel wahrscheinlichere Vorgang ist doch wohl der, dass zwischen den angeregten  $O_2^*$ - und den unangeregten  $O_2$ -Molekeln eine lebhaft Energieübertragung statthat derart, dass in der Mehrzahl der Fälle das  $O_2^*$  in einen tieferen Anregungszustand übergeht.

Das angegebene Schema führt überdies wegen des geringen Auftretens von Reaktion (3) und (4) zur Explosion, wenn man nicht dem  $O_2^*$  bei der Energieübertragung zur  $O_3$ -Molekel [Reaktion (2)] einige weitere, wenig plausible Eigenschaften zulegen will. Diese Schwierigkeiten führen uns zu dem Schluss, den von R. u. W. angegebenen Kettenmechanismus als unwahrscheinlich abzulehnen.

Dass der Ozonzerfall bisweilen zur Explosion führt, zeigt an, dass möglicherweise unter noch unklaren Bedingungen eine Kette vorhanden sein kann. (Aber vielleicht handelt es sich auch in diesen Fällen um die klassischen Explosionen von VAN 'T HOFF durch Temperatursteigerung.) Der normale Ozonzerfall kann jedoch trotzdem eine im wesentlichen einfache bimolekulare Reaktion sein.

Dafür scheinen uns auch die von R. u. W.<sup>1)</sup> beschriebenen Versuche mit kleinen mit Ozon gefüllten Glas- oder Quarzkugeln zu sprechen. Bei genügend hohen Konzentrationen reinen Ozons kann man immer Explosionen erhalten. Denn die Aussentemperatur eines Gefäßes verliert ihre Bedeutung, wenn im Inneren eine stark exotherme Reaktion abläuft mit einer Geschwindigkeit, die die des Temperaturausgleichs überwiegt. Und gerade das zeigen die Versuche von R. u. W.

Bei sonst gleichen Bedingungen steigt die thermische Reaktion mit dem Quadrat der Ozonkonzentration, aber die Lichtreaktion, abgesehen von der stets gleichen Lichtintensität nur mit der ersten Potenz der Ozonkonzentration. Es ist nicht verwunderlich, dass in thermischer Reaktion häufiger Explosionen auftreten.

Die Beobachtung von SMYTH<sup>2)</sup>, dass Elektronen im reagierenden Ozon eine Beschleunigung erfahren, passt zu jeder Theorie, da man bei jedem exothermen Vorgang energiereiche Molekeln zu erwarten hat. Nach R. u. W. sollte man allerdings annehmen, dass diese Energie nur sehr selten abgegeben wird, da Dreierstöße zwischen zwei  $O_2^*$ -Molekülen und einem Elektron sehr selten sind.

Die Deutung der monomolekularen Reaktion stimmt im wesentlichen mit der unseren überein.

<sup>1)</sup> R. u. W., loc. cit., S. 319.

<sup>2)</sup> J. SMYTH, Pr. Nat. Acad. Washington 11, 679. 1925.



Zusammenfassend lässt sich sagen: Der bimolekulare Ozonzerfall lässt sich als eine im wesentlichen einfache bimolekulare Reaktion deuten, bei der die innere Energie der Moleküle Beiträge zur Aktivierungsenergie liefert. Ein Kettenmechanismus in der Form, wie er von R. u. W. vorgeschlagen wurde, führt zu Konsequenzen, die zu unwahrscheinlich und zu widerspruchsvoll erscheinen, um darauf eine Theorie aufzubauen.

### Zum photochemischen Ozonzerfall.

Der photochemische Ozonzerfall ist von SCHUMACHER an anderer Stelle<sup>1)</sup> behandelt worden, infolgedessen seien uns hier nur einige kurze Bemerkungen zu den Ausführungen von R. u. W. gestattet.

Es ist nicht möglich, ohne weiteres das Verhalten des Ozons im roten mit dem im ultravioletten Licht zu vergleichen, da, wie bereits KISTIAKOWSKY<sup>2)</sup> bemerkt hat, unter gleichen Bedingungen der Zerfall des Ozons im Ultraviolett etwa zehnmal so schnell vonstatten geht wie im Rot.

R. u. W.<sup>3)</sup> geben an, dass bei kleinen Drucken und kleiner Ozonkonzentration nach den Versuchen von WARBURG<sup>4)</sup> und KISTIAKOWSKY<sup>5)</sup> die Quantenausbeute 2 besteht. WARBURG hat jedoch keine Versuche bei kleinen Drucken gemacht, und die Versuche von KISTIAKOWSKY<sup>6)</sup> zeigen, dass das EINSTEINSEHE Äquivalentgesetz keineswegs ein Grenzgesetz ist<sup>7)</sup>. Die Quantenausbeute 2 erhält man nur für ganz bestimmte Drucke und Konzentrationen. Für sehr kleine Drucke wird sie noch höher. Von einer Gültigkeit des EINSTEINSEHEN Äquivalentgesetzes kann man nicht sprechen.

R. u. W.<sup>8)</sup> geben an einer Stelle ihrer Arbeit folgenden Reaktionsmechanismus an:



1) H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. 52, 2377. 1930.

2) G. B. KISTIAKOWSKY, Z. physikal. Ch. 117, 357. 1925.

3) R. u. W., loc. cit., S. 320.

4) E. WARBURG, Ber. Berl. Akad. 1913, 644.

5) G. B. KISTIAKOWSKY, loc. cit.

6) G. B. KISTIAKOWSKY, loc. cit., S. 349, Versuch 10 und 12.

7) Unveröffentlichte Versuche von KISTIAKOWSKY, die im Wintersemester 1925 im Anschluss an seine früheren ausgeführt wurden, und die infolge einer genaueren Intensitätsbestimmung des Lichtes und einer besseren Analysenmethode erheblich exakter sind als die veröffentlichten, zeigen dies noch deutlicher. Dr. KISTIAKOWSKY hat uns diese Versuche freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

8) R. u. W., loc. cit., S. 320.

9) Nach R. u. W. soll zwischen Reaktion (10) und dem durch  $Cl_2$  sensibili-

Dieser Mechanismus soll offenbar nur bei kleinen Drucken gelten ( $\sim 10$  mm), obwohl Reaktion (10) nach R. u. W. nur beim Stoss mit einer anderen Molekel verlaufen soll. Bei etwas höheren Drucken soll an Stelle von Reaktion (10) Reaktion (12)  $O_3^* + O_3 = 3 O_2^*$  treten<sup>1)</sup>. Reaktion (12) soll nur relativ selten erfolgen<sup>2)</sup>.

Das verschiedenartige Verhalten von  $O_3^*$  erscheint uns wenig wahrscheinlich. Desgleichen sehen wir keine Möglichkeit, wie die Versuche bei hohen Drucken berechnet werden können. Von einem richtigen Reaktionsmechanismus muss man verlangen, dass er ohne weiteres zum mindesten die Richtlinien für den Reaktionsverlauf angibt<sup>3)</sup>, und zwar über ein möglichst grosses Druck- und Konzentrationsintervall. Der von R. u. W. angegebene Mechanismus genügt dieser Forderung nicht.

### Zusammenfassung.

1. Einwände von RIESENFELD und WACHSMUTH gegen eine Deutung des Ozonzerfalls von SCHUMACHER und SPRENGER werden widerlegt.

2. Es wird gezeigt, dass eine Kettentheorie in der Form, wie sie von R. u. W. vorgeschlagen wird, zu grossen Schwierigkeiten führt.

3. Es werden einige Diskussionsbemerkungen zu einem von R. u. W. vorgeschlagenen Mechanismus des photochemischen Ozonzerfalls gemacht.

sierten Ozonzerfall eine Analogie bestehen. Vor längerer Zeit wurden von M. BODENSTEIN und H.-J. SCHUMACHER (Z. physikal. Ch. (B) 5, 233. 1929) und H.-J. SCHUMACHER und C. WAGNER (Z. physikal. Ch. (B) 5, 199. 1929) die Theorie für die Reaktion zwischen  $Cl_2 + O_3$  im Licht gegeben. Eine Analogie zwischen Reaktion (10) und dem durch  $Cl_2$  sensibilisierten Ozonzerfall besteht nicht, da die letztere über Chloratome geht.

<sup>1)</sup> R. u. W., loc. cit., S. 321.    <sup>2)</sup> R. u. W. (loc. cit., S. 322) berechnen einige der Versuche von KISTIAKOWSKY nach der Gleichung  $\frac{d[O_3]}{dt} = k I_{\text{abs}} [O_3]$ .

Obwohl nur der Anfang dieser Versuche berücksichtigt wird, weichen die Mittelwerte der Konstanten bereits um 100 % voneinander ab (Versuch 8 und 9).

<sup>3)</sup> H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Princeton, N. J., Danzig-Langfuhr, Mai 1926.

# Die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

Von

Hans-Joachim Schumacher und Edwin O. Wiig<sup>1)</sup>.

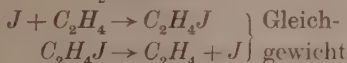
(Eingegangen am 1. 11. 30.)

Die Reaktion zwischen  $C_2H_4J_2$  und  $J_2$  im Licht wird untersucht. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion. Es wird der Reaktionsmechanismus festgestellt und es werden die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen berechnet.

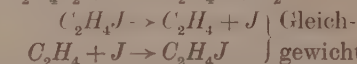
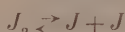
## Einleitung.

Von POLISSAR<sup>2)</sup> war das Gleichgewicht und die Kinetik der Reaktion  $C_2H_4J_2 = C_2H_4 \cdot J_2$  in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht worden. Von SCHUMACHER<sup>3)</sup> war diese Reaktion eingehend diskutiert und das folgende Reaktionsschema aufgestellt worden:

Bildung:



Zerfall:



Dies Schema führt zu dem von POLISSAR experimentell gefundenen kinetischen Gesetz

$$+ \frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k [C_2H_4] [J_2]^{3/2}$$

$$- \frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k' [C_2H_4J_2] [J_2]^{1/2}$$

Für die Aktivierungsenergie der Reaktion



war ein Wert von 11.5 kcal und für die Bildungswärme von  $C_2H_4J$  aus  $C_2H_4$  und  $J$  ein solcher von 0.2 kcal berechnet worden. Diese Werte und die der errechneten Bindungskräfte sind entsprechend der Versuchsgenauigkeit und der gemachten Ausnahmen — es wurde angenommen, dass die im Reaktionsschema vorhandenen „Elementar-

<sup>1)</sup> EDWIN O. WIIG, National Research Fellow, Harvard University, Cambridge USA.

<sup>2)</sup> M. J. POLISSAR, J. Am. chem. Soc. 52, 956. 1930.

<sup>3)</sup> H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. 52, 3132. 1930.

reaktionen“ ganz ohne Aktivierungsenergie verlaufen, falls sie exotherm sind — nur auf einige Calorien genau.

Im folgenden wird die photochemische Reaktion untersucht, welche infolge ihrer vorauszusehenden Einfachheit interessante Ergebnisse zu liefern versprach.

#### Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung.

Als Reaktionsgefäß diente ein zylindrisches Pyrexgefäß von 28 mm innerer Länge mit planen Endflächen von 50 mm Durchmesser. Es besaß ein Ansatzrohr nach oben von etwa 10 mm Weite und 20 cm Länge. Als Lichtquelle wurde eine Hg-Quarzlampe, die in vertikaler Lage brannte, verwendet. Durch geeignete Blenden wurde dafür gesorgt, dass praktisch alles Licht, das durch die Eintrittsfläche des leeren Reaktionsgefäßes eintrat, durch die Endfläche austrat. Die Lampe brannte bei 75 bis 80 Volt mit 1.8 bis 2.0 Amp.

Es wurden die folgenden Filter benutzt:

I. Noviol O. corning glass. Es absorbiert, wie Spektralaufnahmen zeigten, praktisch alles unterhalb von 3800 Å.

II. Wratten light filter Nr. 39 (duplicating). Es absorbiert alles zwischen 4800 und 6800 Å.

III. Ein Quarzgefäß von 6 mm Dicke mit planen Wänden gefüllt mit einer Lösung von Eisenammoniakalaun und etwas Schwefelsäure<sup>1)</sup> zur Absorption des Ultraroten.

Das Äthylenjodid wurde durch Einleiten von Äthylen in eine konzentrierte Jodlösung in trockenem Alkohol bei ständigem Rühren und mehrmaligem Zugeben von Jod hergestellt<sup>2)</sup>. Das ausgeschiedene Äthylenjodid wurde vom anhaftenden Jod durch Waschen mit  $SO_2$ -Lösung befreit und dann mehrere Male aus Äther umkristallisiert.

Der Tetrachlorkohlenstoff (Kahlbaum, zur Analyse) wurde nach der von POLISSAR (loc. cit.) angegebenen Weise gereinigt. Die zu den Versuchen verwendete Fraktion destillierte in einem kleineren Temperaturintervall als  $1_{25}^{\circ}C$  über. Dass der auf diese Weise hergestellte Tetrachlorkohlenstoff rein war, konnte daraus geschlossen werden, dass mit neu hergestelltem  $CCl_4$  stets dieselben Versuchsergebnisse erzielt wurden, auch wenn die Einleitzeit des Chlors und die Zahl der Destillationen erhöht war.

<sup>1)</sup> WEIGERT, Optische Methoden, S. 64.  
die Fortschritte der Chemie, S. 483. 1864.

<sup>2)</sup> SEMENOFF, Jahresberichte über



Der Fortschritt der Reaktion wurde durch Titration des Jods bestimmt. Da der Tetrachlorkohlenstoff einen erheblichen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, wurden stets  $5\text{ cm}^3$  der Äthylenjodid-Jodlösung bei  $20^\circ\text{C}$  genommen. Es wurde ein Überschuss von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verwendet und dann mit Jodlösung zurücktitriert. Die Lösungen waren  $\frac{1}{200}$  norm.

Das Reaktionsgefäß war kalibriert. Die Grösse der durch Temperaturerhöhung bedingten Ausdehnung des  $\text{CCl}_4$  konnte ziemlich genau abgeschätzt werden.

Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Glas-(Pyrex)Thermostaten.

### Die Vorversuche.

Es wurde zunächst das Spektrum einer Lösung von Äthylenjodid in Tetrachlorkohlenstoff mit dem kleinen Hilger Quarzspektrographen aufgenommen. Es zeigte sich, dass bereits bei annähernd  $3800\text{ Å}$  die Absorption beginnt, und dass die *Hg*-Linie  $365\text{ }\mu\mu$  erheblich absorbiert wird. Es wurden nunmehr einige Versuche bei Zimmertemperatur ausgeführt. Beim Belichten einer jodfreien Lösung von Äthylenjodid ohne Filter trat ein messbarer Zerfall ein. Die Zerfallsgeschwindigkeit, die zunächst annähernd unabhängig von der Zeit war, nahm mit zunehmender Jodabscheidung ab, da offensichtlich nunmehr ein Teil des wirksamen Lichts vom Jod absorbiert wurde. Bei Verwendung von Filter I trat in der reinen  $\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$ -Lösung kein Zerfall ein. Wie ja auch zu erwarten war, da das Äthylenjodid nicht oberhalb  $3800\text{ Å}$  absorbiert.

Eine Lösung von Äthylenjodid und Jod zeigte auch nach stundenlangem Belichten (Filter I) nur einen geringen Zerfall.

Ein Versuch (Äthylenjodid-Jod) bei  $100^\circ$  zeigte dagegen eine starke Lichtreaktion. Des weiteren zeigte sich, dass die Geschwindigkeit langsam abnahm, wenn man dieselbe Lösung mehrere Male benutzte. Dies beruht offenbar darauf, dass die Gegenreaktion  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{J}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$  merklich wird, wenn der  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Druck im Gefäß zu gross ist. (Bei den Versuchen bei  $80^\circ$  und  $100^\circ$  war das Gefäß natürlich immer zugeschmolzen.) Infolgedessen wurden die Hauptversuche stets mit frischen Lösungen ausgeführt, d. h. nach jeder Belichtungszeit wurde die Lösung erneuert. Da die Umsätze während des Belichtens stets klein waren, war auch die gebildete  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Menge klein, und es war nur wenig  $\text{C}_2\text{H}_4$  gelöst, da über der Lösung ein beträchtlicher freier Gasraum vorhanden war.

Die Gegenreaktion war unter diesen Bedingungen zu vernachlässigen, wie durch Versuche direkt gezeigt wurde — der durch Belichten hervorgerufene Umsatz war der Zeit direkt proportional — und wie auch aus den Angaben von POLISSAR folgt.

Der thermische Dunkelzerfall des Äthylenjodids ist bei 100° bereits merklich. Er wurde experimentell bestimmt. Er betrug je nach der verwendeten Jodkonzentration 3 bis 15 % der Lichtreaktion. Belichtet wurde immer erst dann, wenn das Reaktionsgefäß Badtemperatur angenommen hatte (nach etwa 5 Minuten).

### Die Versuche.

In den folgenden Tabellen bedeutet  $C_2H_4J_2$  die Anzahl von Gramm  $C_2H_4J_2$  in einer Lösung von 100 cm<sup>3</sup> bei 20° C.  $Na_2S_2O_3$  entspricht dem Jodgehalt der Lösung vor der Belichtung,  $J_2$  dem abgeschiedenen Jod während der Bestrahlung,  $J'_2$  dem ausgeschiedenen Jod nach Abzug der Dunkelreaktion. Die Angaben entsprechen Kubikzentimeter  $\frac{1}{200}$  norm. Lösung und beziehen sich auf Titration von 5 cm<sup>3</sup> der Lösung bei 20° C.  $t$  bedeutet die Belichtungszeit in Minuten.

Tabelle 1 gibt Versuche wieder, die den Einfluss des  $C_2H_4J_2$  auf die Reaktionsgeschwindigkeit veranschaulichen. Die Lichtabsorption war unter den herrschenden Bedingungen, wie später noch gezeigt wird, bereits konstant.

Tabelle 1. Filter I.  $t = 99.7^\circ$ .

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	$t$	$J_2$	$J'_2$	$k = \frac{J'_2}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
1	5.00	29.40	20	8.97	8.04	8.04
2	5.00	23.99	10	5.05	4.57	9.04
3	2.46	24.52	20	4.47	4.04	8.21
4	10.00	21.63	5	5.93	5.16	10.33
5	1.00	21.34	50	6.06	5.66	11.33
6	2.50	22.83	20	5.03	4.60	9.20
16	2.50	32.83	20	5.31	4.83	9.66

Mittel:  $9.43 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$

Wie aus den Versuchen mit aller Deutlichkeit hervorgeht, verläuft die Geschwindigkeit proportional der Äthylenjodidkonzentration. Das Streuen der Konstanten ist sicher durch Schwankungen der Lichtintensität bedingt. (Die Gleichstromspannung in Princeton war sehr inkonstant.)

In der folgenden Tabelle ist ein Versuch mit hohem Jodgehalt angegeben.

Tabelle 2. Filter I.  $t = 99.7^\circ \text{C}$ .

Nr.	$\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$t$	$J_2$	$J'_2$	$k = \frac{J'_2}{t \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2} \cdot 10^2$
9	2.50	77.38	20	5.54	4.24	8.48

Das Jod hat keinen Einfluss auf die Zerfallsgeschwindigkeit.

Aus diesen Ergebnissen folgt also, dass sich bei konstanter Lichtabsorption die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Gleichung von folgender Form wiedergeben lässt:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_4\text{J}_2]. \quad (\text{I})$$

Um festzustellen, ob das Licht proportional mit der Intensität oder der Wurzel hieraus in die Gleichung eingeht, wurde die Lichtintensität durch eingeschaltete, geschwärzte, feinmaschige Kupferdrahtnetze abgeschwächt. Der Einfluss des Drahtnetzes auf die Lichtintensität war durch direkte Intensitätsmessungen des durchgehenden Lichts mit der Thermosäule bestimmt worden.

Als Mittel aus drei Versuchen (Nr. 11, 12, 13) ergab sich für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  ein Wert von  $6.42 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$ . Die Lichtintensität war durch den Schirm im Verhältnis 16.43:7.64 verändert worden, wobei 16.43 und 7.64 die Ausschläge des Galvanometers ohne und mit Cu-Drahtnetz im Strahlengang bedeuten. Wenn das Licht proportional seiner Intensität in die Reaktionsgleichung eingeht, sollte man eine Konstante von

$$\frac{9.43}{2.15} \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1} = 4.40 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$$

erwarten  $\left( 9.43 \text{ ist der Mittelwert von } k \text{ aus Tabelle 1 und } 2.15 = \frac{16.43}{7.64} \right)$ . Falls es die Wurzel aus der Intensität ist, einen Wert von

$$\frac{9.43}{\sqrt{2.15}} \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1} = 6.42 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}.$$

$6.42 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  stimmt mit dem experimentell gefundenen Wert exakt überein, wobei allerdings die genaue Übereinstimmung als zufällig bezeichnet werden muss, da die Einzelwerte der Konstanten

um 10 bis 15 % streuen. Für die Geschwindigkeitsgleichung erhält man nunmehr den Ausdruck:

$$-\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k\sqrt{J_{\text{abs}}}[C_2H_4J_2]. \quad (\text{II})$$

Um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion und hieraus ihre Aktivierungswärme zu erhalten, wurden zwei Versuche bei 80° C ausgeführt.

Tabelle 3.

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	$t$	$J_2$	$J'_2$	$k = \frac{J'_2}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
7	2.44	22.67	85 $\frac{1}{2}$	8.57	8.12	3.81
8	2.40	23.91	50	5.03	4.74	3.80

Mittel:  $3.80 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$

Aus diesen Angaben berechnet sich ein Temperaturkoeffizient  $T_k$  zu

$$T_k = \sqrt[1.97]{\frac{9.43}{3.80}} = 1.586 \text{ pro } 10^\circ.$$

Diesem Temperaturkoeffizienten entspricht eine Aktivierungswärme von 12.060 kcal.

Da die Äthylenjodidkonzentrationen bei den Versuchen bei 80° und 100° C infolge der Wärmeausdehnung verschieden sind, können die aus der Titration bei 20° C erhaltenen Werte nicht direkt verglichen werden. Die Korrektur ist allerdings nur gering. Als wahren Temperaturkoeffizienten erhält man 1.57 für 10° und als Aktivierungswärme 11.78 kcal.

#### Bestimmung der Quantenausbeute.

Bei den Versuchen zur Bestimmung der Quantenausbeute wurden die Filter 1, 2 und 3 benutzt, so dass also im wesentlichen nur die Quecksilberlinien 4047 und 4358 Å für die Reaktion in Frage kamen.

Es wurden zwei Versuche unter diesen Bedingungen gemacht. Als Mittelwert für  $k$  ergab sich  $7.18 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$  (Versuch Nr. 17 und 18).

Tabelle 4.

Nr.	$C_2H_4J_2$	$Na_2S_2O_3$	$t$	$J_2$	$J'_2$	$k = \frac{J'_2}{t \cdot C_2H_4J_2} \cdot 10^2$
17	2.46	29.84	20	4.19	3.74	7.61
18	2.43	28.93	20	3.77	3.32	6.75

Mittel:  $7.18 \cdot 10^{-2} \text{ Min}^{-1}$



Aus der Absorptionskurve von Filter 2 ersieht man, dass annähernd 10 bis 15% der Linien 436 und 405  $\mu\mu$  absorbiert oder reflektiert werden. Berücksichtigt man noch die Reflektion am Filter 3, so folgt aus dem Vergleich der Konstanten der Versuche mit Filter 1 und Filter 1. 2. 3, dass rotes Licht und grünes Licht ohne wesentlichen Einfluss auf die Reaktion sind.

Die Energiemessungen wurden mit einer Moll-Thermosäule und Galvanometer ausgeführt. Die Thermosäule war mit einer „Bureau of Standard“-Lampe geeicht worden.

Um das absorbierte Licht zu bestimmen, wurde an fünf verschiedenen Stellen der vorderen und hinteren Stirnfläche des Gefässes das Licht gemessen und dann gemittelt. Es zeigte sich, dass unter den Versuchsbedingungen ( $NaS_2O_3 \sim 25 \text{ cm}^3$ ) bereits etwa 94% des wirksamen Lichts absorbiert waren. Man kann also mit konstanter Lichtabsorption rechnen. Da praktisch kein Licht, das vorn in das Reaktionsgefäss eintrat (Blenden!), seitlich austrat, liess sich das absorbierte Licht leicht bestimmen. Es ergab sich als mittlerer Ausschlag ein Wert von 44 mm (wobei die 44 durch Umrechnen auf homogenes Licht über die ganze Eintrittsfläche und Anbringung der nötigen Korrekturen erhalten wurden). Aus der Eichung ergab sich für  $97.1 \cdot 10^{-8}$  Watt pro Quadratmillimeter ein Ausschlag am Galvanometer von 91.7 mm.  $97.1 \cdot 10^{-8}$  Watt entsprechen 9.71 erg. Aus dem Ausschlag (44 mm) und der Grösse der belichteten Fläche ( $25^2 \cdot \pi \text{ mm}^2$ ) erhält man dann:

$$9.71 \frac{44}{91.7} \cdot 25^2 \cdot \pi = 9.15 \cdot 10^3 \text{ erg/sec.}$$

Es wurden also je Sekunde insgesamt  $9.15 \cdot 10^3$  erg absorbiert. Als mittlere Wellenlänge des absorbierten Lichts wurde entsprechend der grösseren Intensität der 436-Linie<sup>1)</sup> gegenüber der 405-Linie eine solche von 424  $\mu\mu$  angenommen. Es entsprechen dann:

$$1 h\nu = \frac{6.57 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{-10}}{4.24 \cdot 10^{-5}} = 4.66 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Die Anzahl der absorbierten Quanten ist:

$$\frac{9.15 \cdot 10^3}{4.66 \cdot 10^{-12}} = 1.97 \cdot 10^{15} h\nu/\text{sec.}$$

Die Anzahl der in der Sekunde umgesetzten Moleküle von  $C_2H_4J_2$  ergibt sich auf folgende Weise: In 20 Minuten waren in  $5 \text{ cm}^3$  der

<sup>1)</sup> F. WEIGERT, Optische Methoden, S. 292. 1929.

Lösung (2.5 g  $C_2H_4J_2$  in 100 cm<sup>3</sup>  $CCl_4$ ) (20°) 3.53 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{200} J_2$  ausgeschieden (Konstante 7.18 siehe S. 50). Das Volumen der Lösung bei 20° C betrug 55 cm<sup>3</sup>. Es waren also pro Sekunde

$$3.53 \cdot \frac{55}{5} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{1.2 \cdot 10^3} \cdot 10^{-5} = 8.09 \cdot 10^{-8} \text{ Mol} = 4.90 \cdot 10^{16} \text{ Moleküle}$$

umgesetzt. Man erhält hieraus eine Quantenausbeute von etwa 25, d. h. für ein absorbiertes Lichtquant werden 25 Moleküle  $C_2H_4J_2$  zersetzt. Dies gilt natürlich nur für die angegebenen Versuchsbedingungen, Temperatur 100° C, 2.5 g  $C_2H_4J_2$  in 100 cm<sup>3</sup> Lösung bei 20° C, und die beschriebenen Lichtverhältnisse.

### Diskussion der Versuchsergebnisse.

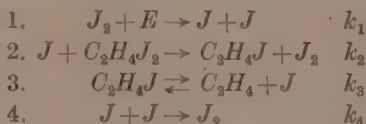
Die Geschwindigkeitsgleichung für den Zerfall des Äthylenjodids lautet

$$-\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = +\frac{d[J_2]}{dt} = k[C_2H_4J_2] \sqrt{J_{\text{abs}}}.$$

Die Wurzel in der Gleichung deutet an, dass Jodatome, die durch eine bimolekulare Reaktion verschwinden, wesentlich für die Reaktion sind. Dass tatsächlich im wesentlichen nur das Licht wirksam ist, das  $J_2$  zur Dissoziation bringt, war schon weiter oben gesagt worden. Rotes und grünes Licht sind ohne merklichen Einfluss. Die Bandenkonvergenzstelle des Jods liegt bei 4995 Å<sup>1)</sup>.

Als Primärprozess der Reaktion haben wir also die Bildung von Jodatomen anzunehmen.

In Analogie zur Dunkelreaktion (siehe Einleitung) erhält man das folgende Reaktionsschema:



Als Geschwindigkeitsgleichung ergibt sich hieraus:

$$+\frac{d[J_2]}{dt} = -\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2 J_{\text{abs}}}{k_4}} [C_2H_4J_2]. \quad (\text{III})$$

Dies stimmt mit der empirisch gefundenen Gleichung überein, wobei dann  $k = k_2 \sqrt{\frac{2 J_{\text{abs}}}{k_4}}$ . Als Aktivierungsenergie der Gesamtreaktion

1) R. MECKE, Ann. Physik 71, 104. 1924.

war aus dem Temperaturkoeffizienten ein Wert von 11.8 kcal erhalten worden. Nun hat  $k_4$  sicher keine Aktivierungsenergie. Die Jodrekombination ist eine Dreierstossreaktion und dürfte in Lösung nicht von der Konzentration des gelösten Stoffes, also im wesentlichen nur von der Stosszahl abhängen. Folglich ist das, was wir gemessen haben, die Aktivierungswärme der Reaktion (2)



Für die gleiche Reaktion war aus den thermischen Daten<sup>1)</sup> eine Aktivierungswärme von 11.5 kcal berechnet worden. Die gute Übereinstimmung der Werte ist ein Beweis für die Richtigkeit des angegebenen Mechanismus.

In Gleichung (III) ist nun alles bekannt bis auf  $k_2$  und  $k_4$ .  $k_4$  kann jedoch mit grosser Genauigkeit abgeschätzt werden, so dass man also  $k_2$  berechnen kann. Da man ausserdem die Aktivierungsenergie von Reaktion 2 kennt, so kann man berechnen, auf wieviel Quadrat-terme die Aktivierungsenergie verteilt ist.

$k_4$  ist die Konstante der Jodrekombination. Die Stosszahl beträgt  $3 \cdot 10^{10}$ , bei einer Konzentration von 1 Mol im Liter,  $100^\circ C$  und einem Durchmesser von  $2 \cdot 10^{-8}$  cm für das Jodatomb. Rechnet man in Analogie zum Brom<sup>2)</sup> mit einer Lebensdauer der Jodquasimolekel von  $10^{-13}$  Sekunden, so findet man, dass ungefähr jedes fünfte bis zehnte Quasimolekül Gelegenheit hat während seiner Lebensdauer mit einem Tetrachlorkohlenstoffmolekül zusammenzustossen. Im flüssigen Tetrachlorkohlenstoff hat man eine Konzentration von annähernd 10 Mol/Liter vor sich. Als Durchmesser des  $CCl_4$ -Moleküls wurde  $5 \cdot 10^{-8}$  cm angesetzt. Nimmt man an, dass jeder fünfte Stoss stabilisierend wirkt, so kann man für  $k_4$  den Wert  $10^9$  ansetzen. Wie aus den früheren Angaben hervorgeht, betrug  $J_{abs} = 2 \cdot 10^{15} h \nu / \text{sec}$ , also  $2 J_{abs} = 4 \cdot 10^{15} = \frac{4 \cdot 15}{6.06 \cdot 10^{23}} = 6.6 \cdot 10^{-9}$  Einstein. Die umgesetzte Äthylenjodidmenge betrug 25 Moleküle für jedes absorbierte Quant, also im ganzen  $5 \cdot 10^{16}$  Moleküle oder  $8.25 \cdot 10^{-8}$  Mol. Diesen Umsatz erhält man bei einem Äthylenjodidgehalt von 2.5 g in  $100 \text{ cm}^3$  Lösung bei  $20^\circ C$ , das entspricht, wenn man die Wärmeausdehnung bei der Reaktionstemperatur berücksichtigt, einer Konzentration von  $8.80 \cdot 10^{-2}$  Mol/Liter bei Versuchstemperatur.

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

<sup>2)</sup> W. JOST, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 95. 1929.

Wir haben also für Gleichung (III)

$$8.25 \cdot 10^{-8} = k_2 \sqrt{\frac{6.6 \cdot 10^{-9}}{10^9}} \cdot 8.80 \cdot 10^{-2},$$

Hieraus ergibt sich für  $k_2$  ein Wert von

$$k_2 = 3.65 \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1} (\text{Mol/Liter})^{-1}.$$

Die Aktivierungswärme der Reaktion 2 beträgt andererseits 11.80 kcal. Stellt man  $k_2$  als  $Z \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$  dar, so erhält man, da  $Z = 6.4 \cdot 10^{10}$  und  $e^{-\frac{Q}{RT}} = 1.86 \cdot 10^{-7}$  ist,  $k_2 = 1.2 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} (\text{Mol/Liter})^{-1}$ .

Der Quotient der beiden  $k_2$ -Werte beträgt 32, derart, dass der aus dem Umsatz errechnete (Gleichung III) Wert 32mal so klein ist, wie der andere aus der Formel berechnete. Infolge des relativ komplizierten Baués des  $C_2H_4J_2$ -Moleküls ist ein erheblicher sterischer Faktor für die Reaktion  $C_2H_4J_2 + J$  zu erwarten. Der Faktor 32 kann als solcher gedeutet werden. Hieraus folgt, dass es berechtigt ist,  $k_2$  durch einen Ausdruck von der Form  $Z \cdot f \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$  darzustellen. D. h., die Aktivierungsenergie ist auf nur zwei Quadratterme verteilt. Rein formal ist es natürlich gleichgültig, ob man hierfür kinetische oder Schwingungsenergie für verantwortlich hält, doch ist es vielleicht anschaulicher, die Schwingungsenergie der  $C-J$ -Bindung hierfür als massgebend zu halten.

Es ist interessant festzustellen, dass trotz der sicher grossen spezifischen Wärme des Äthylenjodids keine weitere Energie für die Aktivierung verfügbar ist. Man kann dies so deuten, dass man entweder annimmt, dass ein  $C_2H_4J_2$ -Molekül keine Energieschwankungen — etwa von der Art, wie sie von POLANYI und WIGNER<sup>1)</sup> zur Erklärung des monomolekularen Zerfalls angenommen werden — auftreten, oder aber, dass die Wahrscheinlichkeit, dass während der Stossdauer eine Energieanhäufung in der  $C-J$ -Bindung auftritt, zu gering ist, um die Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich zu beeinflussen.

### Zusammenfassung.

1. Es wird die photochemische Reaktion zwischen  $C_2H_4J_2$  und  $J_2$  in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht und gefunden, dass sich deren Geschwindigkeit durch die Gleichung

$$\frac{d[C_2H_4J_2]}{dt} = k \sqrt{J_{\text{abs}}} [C_2H_4J_2]$$

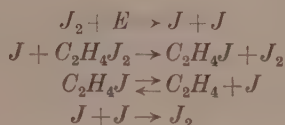
darstellen lässt.

<sup>1)</sup> POLANYI und WIGNER, Z. physikal. Ch. (B) **139**, 439, 1929.



2. Die Reaktion ist eine Kettenreaktion, ihr Temperaturkoeffizient bei 100° beträgt 1.57 für 10°.

3. Die Geschwindigkeitsgleichung lässt sich aus dem folgenden Schema ableiten.



4. Das Reaktionsschema steht mit dem für die Deutung der thermischen Reaktion aufgestellten<sup>1)</sup> in Übereinstimmung. Die Konstanten der einzelnen Reaktionen lassen sich berechnen. Auch hier besteht Übereinstimmung mit den aus der thermischen Reaktion errechneten Daten. Es ist zu betonen, dass bei der Reaktion zwischen  $C_2H_4J_2$  und  $J$  nur zwei Quadratterme für die Verteilung der Aktivierungsenergie zu berücksichtigen sind.

Die Arbeit wurde im Sommersemester 1930 im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Princeton, New Jersey USA. ausgeführt. Herrn Prof. TAYLOR danken wir für die lebenswürdige Gastfreundschaft in seinem Institut. Dem International Education Board bzw. dem National Research Council danken wir für die Gewährung zweier Stipendien.

<sup>1)</sup> H.-J. SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. **52**, 3132. 1930.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.  
Harvard Cambridge USA. Oktober 1930.

# Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken.

Von

A. Kowalsky.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 10. 30.)

In der vorliegenden Arbeit sind die Ergebnisse einer experimentellen Untersuchung der Entflammungserscheinung des Gemisches  $2H_2 + O_2$  durch elektrische Funken dargelegt. Es wird eine untere Druckgrenze gefunden, unterhalb der keine Entflammung mehr auftritt. Eine Verstärkung des Funkens oder Erhöhung der Temperatur erniedrigt die Druckgrenze um einen bestimmten Betrag. Die untere Grenze der Selbstentflammung bei  $450^\circ C$  und der durch Zündung stimmen überein.

Es wurde die Entflammungserscheinung des  $2H_2-O_2$ -Gemisches beim Durchschlagen einer Funkenentladung untersucht. Das Gasgemisch wurde elektrolytisch dargestellt, zur Trocknung durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und dann in das evakuierte Reaktionsgefäß geleitet. Das Reaktionsgefäß, das die Funkenstrecke enthielt, war ein zylindrisches Duranglasgefäß von 30 mm Durchmesser. Die Elektroden, Silberkügelchen von 5 mm Durchmesser, waren an zwei im Reaktionsgefäß eingeschmolzenen Platindrähten angelötet: die Funkenstrecke betrug 0.2 mm. Die Funken wurden mit Hilfe einer Kondensatorbatterie, die auf ein konstantes Potential geladen war, erzeugt. Nachdem das Reaktionsgefäß mit dem Gasgemisch gefüllt war, wurde durch rasches Umschalten der Kondensatoren die Entladung erzeugt und das Vorhandensein oder Fehlen der Entzündung an einem Manometer beobachtet. Es ergab sich, dass eine ganz bestimmte Druckgrenze existiert, unterhalb der sich das Gemisch durch Funken der gegebenen Stärke nicht entzünden lässt. Mit Zunahme der Funkenstärke, d. h. in unseren Versuchen mit Vergrößerung der Kapazität der Kondensatoren (das Potential blieb stets konstant) sinkt die Druckgrenze bis zu einer bestimmten Grenze ab. Ist diese Grenze erreicht, so hat eine weitere Erhöhung der Funkenstärke keinen Einfluss mehr.

Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

<i>C</i>	0.04	0.05	0.07	0.1	0.17	0.2	0.4	0.6	0.8	1	2
<i>p</i>	55	55	48	36	33	36	20	20	18	18	17

$C$  ist die Kapazität der Kondensatoren in Mikrofarad und  $p$  der Druck in Millimeter Hg. Die Kondensatoren waren bis auf 1900 Volt geladen, die Versuchstemperatur betrug  $20^{\circ}\text{C}$ .

Trägt man auf der Ordinatenachse den Druck und auf der Abszisse die Kapazität auf, so erhält man die Kurven der Fig. 1.

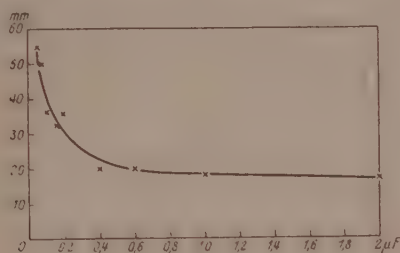


Fig. 1.

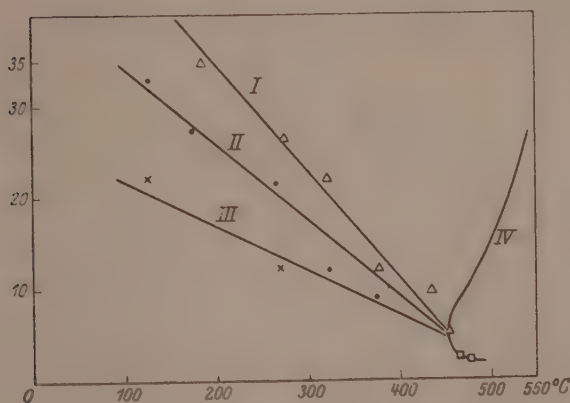


Fig. 2.

Es ist nun noch der Einfluss der Temperatur untersucht worden. Die Ergebnisse zeigen die Kurven der Fig. 2. Auf der Ordinatenachse ist die Dichte des Gases angegeben, wobei als Einheit die Dichte bei  $0^{\circ}\text{C}$  und 1 mm Druck genommen ist. Auf der Abszisse ist die Temperatur in Celsiusgrad angegeben. Diese Versuche wurden bei denselben Bedingungen, wie die oben beschriebenen ausgeführt, mit der Ausnahme, dass sich jetzt das Reaktionsgefäß in einem Ofen befand.

Die Geraden *I*, *II* und *III* entsprechen den Funken von den Kondensatoren mit 0.03, 0.2 und 1 Mikrofarad Kapazität. Die Kondensatoren waren auf 1500 Volt geladen. Rechts von der Kurve *IV* liegt das Temperaturgebiet und die Gasdichte, bei welchen die Selbstentzündung auftritt, wie sie von HINSHELWOOD und THOMPSON<sup>1)</sup> und in unserem Laboratorium gefunden war<sup>2)</sup>.

Wie man aus Fig. 2 ersieht, stimmt die Druckgrenze der Entzündung bei 450° mit dem Druck der Selbstentzündung überein. Die auf der Kurve *IV* aufgetragenen Punkte entsprechen der Selbstentflammung des Gemisches. Sie sind in demselben Gefäß erhalten.

---

Herrn Prof. SEMENOFF, unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich meinen herzlichsten Dank aussprechen.

<sup>1)</sup> HINSHELWOOD und THOMPSON, Pr. Roy. Soc. (A) 5, 122. 1929.    <sup>2)</sup> KOPF, KOWALSKY, SAGULIN und SEMENOFF, Z. physikal. Ch. (B) 6, 307. 1930.

Leningrad, Physikalisch-technisches Röntgen-Institut.



# Die Struktur einer organischen Molekülverbindung.

Von

Eduard Hertel und Hans Kleu.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts  
der Universität Bonn.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 30.)

Die Kristallstruktur der Molekülverbindung des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit Acenaphthen im Molekularverhältnis 1:1 sowie die der Komponenten wurde röntgenographisch untersucht und unter Hinzuziehung chemischer Gesichtspunkte diskutiert.

## Einleitung.

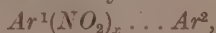
Obschon die organischen Molekülverbindungen in steigendem Masse Bedeutung gewinnen für die Chemie der Färbungs- und Gerbungsprozesse, der physiologischen Vorgänge und der analytischen Methoden, haben sie bei den Physikochemikern bisher nur wenig Interesse gefunden. O. DIMROTH<sup>1)</sup> untersuchte die heterogenen Gleichgewichte gelöster Molekülverbindungen mit Bodenkörpern, H. v. HALBAN<sup>2)</sup> konnte in Lösungen einer binären Molekülverbindung (Anthracen—Pikrinsäure) das Massenwirkungsgesetz ausgezeichnet bestätigen. H. LEY und R. GRAU<sup>3)</sup> untersuchten mit Hilfe elektrochemischer und spektrographischer Methoden Lösungen von „Komplextautomeren“, und E. HERTEL<sup>4)</sup> konnte mit physikalisch-chemischen Methoden zur Auffindung der „Komplexisomerie“ gelangen. S. SKRAUP und M. EISEMANN<sup>5)</sup> verdanken wir Studien über den Einfluss der Molekülverbindungsbildung auf die Dichte. Am häufigsten ist die Methode der „thermischen Analyse“ in der Chemie der organischen Molekülverbindungen angewandt worden, sei es, um Existenz und Zusammensetzung nachzuweisen (KREMANN, PFEIFFER, RHEINBOLDT u. a.), sei es, um phasentheoretische Fragen zu beantworten<sup>6)</sup>.

---

<sup>1)</sup> O. DIMROTH, Lieb. Ann. 438, 58. 1924.    <sup>2)</sup> H. v. HALBAN und E. ZIMPELMANN, Z. physikal. Ch. 117, 461. 1925, dort auch ältere Literatur.    <sup>3)</sup> H. LEY und R. GRAU, Z. physikal. Ch. 100, 271. 1922.    <sup>4)</sup> E. HERTEL, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1559. 1924. Lieb. Ann. 451, 179. 1926.    <sup>5)</sup> S. SKRAUP und M. EISEMANN, Lieb. Ann. 449, 1. 1926.    <sup>6)</sup> E. HERTEL und J. VAN CLEEF, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1545. 1928.

Alle diese Arbeiten beschäftigen sich mit der Existenz, dem Nachweis und dem Verhalten der Molekülverbindungen, sie vermögen nichts auszusagen über ihre Konstitution. Hier ist noch ein wichtiges Strukturproblem offen. Die präparativen Arbeiten P. PFEIFFERS haben zum Ergebnis gehabt, dass für einige Klassen von Molekülverbindungen nachgewiesen werden konnte, welche Atomgruppen in den einzelnen Komponenten für das Zustandekommen der Molekülverbindungen verantwortlich zu machen seien. Auf Grund zahlreicher experimenteller Befunde konnte P. PFEIFFER<sup>1)</sup> seine „Lokalisations-theorie der Restaffinitätskräfte“ aufstellen, die weitgehender Anwendungen fähig ist. Aber über den strukturellen Aufbau der Molekülverbindungen vermag die Lokalisationstheorie auch keine Auskunft zu geben. Da die uns zu Gebote stehenden Methoden der röntgenographischen Strukturanalyse bereits zur Aufklärung der Kristallstruktur verhältnismässig einfach gebauter organischer Stoffe nicht ausreichen, erscheint es aussichtslos, die Struktur kristallisierter Molekülverbindungen mit rein röntgenographischen Mitteln aufzuklären. Wir müssen, um zu einer Vorstellung über den Bau solcher Gebilde zu gelangen, das Gebiet der reinen Strukturanalyse verlassen und uns auf spekulative Wege begeben in dem Sinne, den E. HERTEL<sup>2)</sup> vor kurzem vorgeschlagen hat. Es soll im folgenden versucht werden, mit Hilfe der bekannten chemischen Eigenschaften der aromatischen Polynitrokörper und der aromatischen Kohlenwasserstoffderivate, unter Hinzuziehung röntgenographisch ermittelter Abmessungen und Symmetrieverhältnisse das Modell einer Molekülverbindung solcher Körper zu entwerfen. Des hypothetischen Charakters des gewonnenen Modells sind wir uns durchaus bewusst, es steht jedoch im Einklang mit allen Kenntnissen, die wir über die Eigenschaften des betreffenden Körpers haben.

Wir wollen unsere Vorstellungen über den Aufbau der Molekülverbindung des 4,6-Dinitro-1,3-xylols mit Acenaphthen im Molekularverhältnis 1:1 mitteilen. Es handelt sich um einen typischen Repräsentanten jener grossen Klasse von Verbindungen aromatischer Polynitrokörper mit aromatischen Kohlenwasserstoffderivaten, die von A. WERNER, P. PFEIFFER, R. KREMANN, J. SUDBOROUGH u. a. gründlich untersucht worden sind. P. PFEIFFER formuliert die Konstitution dieser Verbindungen durch das Symbol



<sup>1)</sup> P. PFEIFFER, Z. anorg. Ch. 137, 275. 1924.  
Ch. (B) 7, 188. 1930.

<sup>2)</sup> E. HERTEL, Z. physikal.

wodurch er zum Ausdruck bringen will, dass die die Komponenten aneinander bindenden Restaffinitätskräfte zwischen den Nitrogruppen der nitroiden und den ungesättigten Ringkohlenstoffatomen der anderen Komponente wirkend zu denken sind. Für die Richtigkeit dieser Auffassung konnte E. HERTEL<sup>1)</sup> vor kurzem eine experimentelle Stütze durch die Angabe der Lagerung der Moleküle einfacher Dinitrokörper im Kristallgitter erbringen. Es zeigte sich, dass brauchbare Vorstellungen über die Gitterstruktur dieser Verbindungen zu entwickeln waren, wenn man annahm, dass beim Zustandekommen des Kristallgitters die von den Nitrogruppen eines Moleküls ausgehenden Nebenvalenzkräfte gegen die von den unbelasteten Ringkohlenstoffatomen benachbarter Moleküle abgesättigt werden und so als Gitterkräfte mitfungieren. Um zu einer Vorstellung über den strukturellen Aufbau des genannten Vertreters der beschriebenen Klasse von Molekülverbindungen zu gelangen, sind wir so verfahren, dass wir zunächst die Kristallstruktur der beiden Komponenten für sich untersucht haben mit dem Hauptziel, etwas Näheres über Abmessungen und Raumbeanspruchung ihrer Moleküle zu erfahren. Sodann wurde die kristallisierte Molekülverbindung untersucht, wobei sich auffällige Beziehungen zwischen den Abmessungen ihres Elementarkörpers und den Abmessungen der Elementarkörper ihrer Komponenten ergaben. Dann wurde der strukturelle Aufbau der Molekülverbindung diskutiert.

### Die Kristallstruktur des Acenaphthens.

Das dem rhombischen System angehörige Acenaphthen wurde von W. H. BRAGG<sup>2)</sup> röntgenographisch untersucht. Durch Drehaufnahmen (Schichtliniendiagramme) um die kristallographischen Hauptachsen konnten wir die BRAGG'schen Angaben über die Dimensionen des Elementarkörpers bestätigen.

$J_a = 14.2 \text{ \AA}$ ,  $J_b = 8.3 \text{ \AA}$ ,  $J_c = 7.26 \text{ \AA}$ . 4 Moleküle im Elementarkörper.

Bezüglich der Interpretation der Lage der Moleküle im räumlichen Gitter können wir uns jedoch den BRAGG'schen Vorstellungen nicht anschließen. Die Auswertung von Diagrammen nach der Methode von WEISSENBERG-BÖHM ergibt folgende Interferenzgesetzmässigkeiten:

( $h\ 0\ 0$ ) tritt nur in geraden Ordnungen auf,

( $0\ k\ 0$ ) zeigt Interferenzen in allen Ordnungen,

<sup>1)</sup> E. HERTEL, loc. cit.

<sup>2)</sup> W. H. BRAGG, Pr. Roy. Soc. **34**, 33. 1921. **35**, 167. 1923.

- (0 0  $l$ ) löscht aus, wenn  $l$  ungerade ist,
- ( $h$  0  $l$ ) löscht aus, wenn  $l$  ungerade ist,
- ( $h$   $k$  0) zeigt keine systematischen Auslöschungen,
- (0  $k$   $l$ ) zeigt keine systematischen Auslöschungen,
- ( $h$   $k$   $l$ ) zeigt keine systematischen Auslöschungen.

Die auftretenden Interferenzen schliessen das Vorliegen eines flächen- oder körperzentrierten Translationsgitters aus. Wenn das Acenaphthen der holloedrischen Klasse angehört, wofür alle kristallographischen Untersuchungsergebnisse sprechen, und die systematische Auslöschung: ( $h$  0  $l$ ) löscht aus, wenn  $l$  ungerade ist, durch die Raumgruppe bedingt ist, so liegt Raumgruppe  $V_h^5$  vor. Diese Raumgruppe ist charakterisiert durch folgende Symmetrieelemente:

Parallel zur  $a$ -Achse [1 0 0] Digyren durch

$$000, 0\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}.$$

Parallel zur  $b$ -Achse [0 1 0] Digyren durch

$$00\frac{1}{4}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4}, \frac{1}{2}0\frac{3}{4}.$$

Parallel zur  $c$ -Achse [0 0 1] Helicodigyren durch

$$000, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}00, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0.$$

Parallel zur  $a$ -Ebene (1 0 0) Spiegelebenen durch

$$000, \frac{1}{2}00.$$

Parallel zur  $b$ -Ebene (0 1 0) Gleitspiegelebenen mit der Gleitungs-  
komponente  $\frac{c}{2}$  durch

$$000, 0\frac{1}{2}0.$$

Parallel zur  $c$ -Ebene (0 0 1) Spiegelebenen durch

$$00\frac{1}{4}, 00\frac{3}{4}.$$

Symmetriezentren in

$$000, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, 00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2},$$

wenn als Koordinatenanfangspunkt der Schnittpunkt einer Helicodigyre parallel [0 0 1] mit einer Digyre parallel [1 0 0] gewählt wird.

Die von der Raumgruppe  $V_h^5$  geforderten Symmetriebedingungen sind erfüllt durch ein Molekülgitter, das folgendermassen aufgebaut wird: Ein Molekül Acenaphthen  $I$  wird so gelegt, dass seine „Ringebene“ parallel (0 0 1) und die Verbindungslinie der beiden mittleren Kohlenstoffatome parallel [0 1 0] fallen. Ein zweites  $II$  reiht sich in Richtung [1 0 0] im Abstand  $\frac{J_a}{2}$  an, ein drittes  $I_a$  im Abstand  $J_a$ . Während  $I$  und  $I_a$  identische Lage haben, weicht die Lage von  $II$  gegen die Lage von  $I$  und  $I_a$  ab. In Richtung [0 1 0] hat der Schwer-



punkt des Acenaphthenmoleküls einen Freiheitsgrad, dessen Parameter noch nicht bestimmt werden kann. Es ist möglich — und sogar wahrscheinlich —, dass Molekül *II* gegen *I* um  $180^\circ$  um  $[1\ 0\ 0]$  gedreht ist, so dass die Lagerung (Kette) in Richtung der  $a$ -Achse durch folgendes Schema (Fig. 1) charakterisiert werden kann:

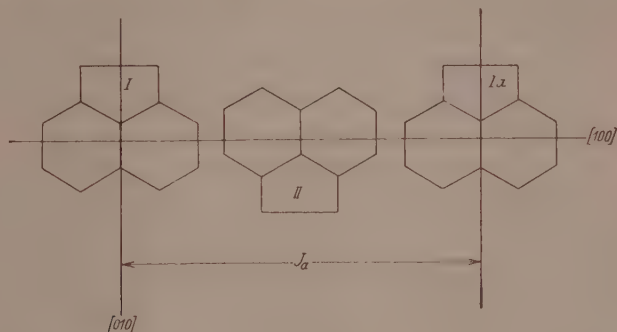
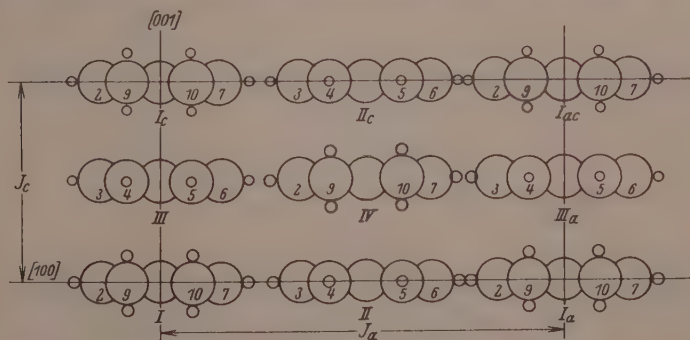


Fig. 1.

Durch Spiegelung an  $(0\ 1\ 0)$  und Gleitung um  $\frac{J_c}{2}$  erhält man eine zweite Kette: Molekül *III*, *IV*, *III'*, usw., die sich der ersten im Abstand  $\frac{J_c}{2}$  überlagert. Durch Wiederholung dieser Gleitspiegelung ergibt

Fig. 2. Blick auf das Modell des Acenaphthengitter in Richtung  $[0\ 1\ 0]$ .

sich im Abstand  $J_c$  die der ersten Kette identische  $I_c$ ,  $II_c$ ,  $I_{ac}$  usw. Das so entstandene Netzgitter parallel  $(0\ 1\ 0)$  (Fig. 2) wiederholt sich im Abstand  $J_b$  durch Translation parallel  $[0\ 1\ 0]$ . So wird das gesamte Raumgitter aufgebaut und alle Symmetriebedingungen werden erfüllt.

In Richtung parallel  $[100]$  würde das Molekül  $7.1 \text{ \AA}$  beanspruchen, in Richtung  $[010]$   $8.3 \text{ \AA}$ , der Abstand „identischer Ringebenen“ würde  $7.26 \text{ \AA}$  betragen, durchweg Werte, die mit unseren Kenntnissen über Raumbeanspruchung der Atome und ihre Verkettung in Einklang zu bringen sind. Dass sich für die Platzbeanspruchung des Acenaphthenmoleküls parallel  $[100]$  bei uns ein kleinerer Wert ergibt, als BRAGG für die entsprechende Richtung bei Naphthalin fand, kann seine Erklärung in der besseren „Packung“ finden, ermöglicht durch die Aufeinanderfolge der Moleküle *I* und *II* in „nichtidentischer Lage“ im Acenaphthengitter.

#### 4, 6-Dinitro-1, 3-xylol.

Über den Kristallbau des 4,6-Dinitro-1,3-xylols hat E. HERTEL<sup>1)</sup> vor kurzem berichtet. Wir glauben aber die Interpretation des Gitterbaues ein wenig korrigieren zu müssen, indem wir die *b*-Achse und die *c*-Achse ihre Funktionen vertauschen lassen. MARK und HENGSTENBERG<sup>2)</sup> haben am Diphenyl gezeigt, dass die Länge dieses Moleküls  $9.45 \text{ \AA}$  beansprucht (Phenanthren  $9.52 \text{ \AA}$  und Fluoren  $9.42 \text{ \AA}$ ). Die Identitätsperiode  $5.49 \text{ \AA}$  würde also ausreichen für die Aufnahme eines Moleküls Dinitroxylol in der 2—5-Richtung, die damit in Richtung  $[010]$  fiel, und die Identitätsperiode  $J_c$  würde den Abstand der Molekülebenen messen. Wir fanden beim *m*-Dinitrobenzol für den Abstand der Molekülebenen  $3.8 \text{ \AA}$ , einen Wert, der der senkrechten Aufeinanderfolge identisch gelagerter Moleküle parallel ihrer Ringebeine entspricht. Der fast doppelt so grosse Wert  $7.2 \text{ \AA}$  entspräche dem Abstand identischer Moleküle bei Zwischenlagerung parallel angeordneter Moleküle in nicht identischer Lagerung. Die Differenz zwischen  $2 \times 3.8 \text{ \AA}$  und  $7.2 \text{ \AA}$  kann als ein „Packungseffekt“ gedeutet werden.

#### Die Kristallstruktur der Molekülverbindung.

Acenaphthen und 4,6-Dinitro-1,3-xylol bilden eine Molekülverbindung, die die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 enthält, wie aus der chemischen und der thermischen Analyse hervorgeht. Die Verbindung ist gelb, schmilzt bei  $85^\circ \text{C}$  und kristallisiert aus Essigsäureäthylester in derben Kristallen, die dem monoklinen System angehören und zur Zwillingsbildung neigen. Ihr spez. Gewicht ist 1.260.

<sup>1)</sup> E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 188. 1930.  
H. MARK, Z. Krist. **70**, 283. 1923.

<sup>2)</sup> I. HENGSTENBERG und

Die Abmessungen des Elementarkörpers sind:

$$J_a = 18.5 \text{ \AA}, J_b = 14.2 \text{ \AA}, J_c = 7.25 \text{ \AA}, \beta = 103^\circ.$$

Die Auswertung der WEISSENBURG-Diagramme ergab folgende Interferenzgesetzmässigkeiten:

- $h\ 0\ 0$  tritt nur in geraden Ordnungen auf,
- $0\ k\ 0$  tritt nur in geraden Ordnungen auf,
- $0\ 0\ l$  tritt nur in geraden Ordnungen auf,
- $h\ 0\ l$  löscht aus, wenn  $h$  ungerade ist,
- $h\ k\ 0$  zeigt keine systematischen Auslöschungen,
- $0\ k\ l$  zeigt keine systematischen Auslöschungen,
- $h\ k\ l$  zeigt keine systematischen Auslöschungen.

Wenn die systematischen Auslöschungen  $0\ k\ 0$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade ist und  $h\ 0\ l$  löscht aus, wenn  $h$  ungerade ist, durch die Raumgruppe bedingt sind, so liegt Raumgruppe  $C_{2h}^5$  vor, die bei monoklin kristallisierenden Stoffen so häufig angetroffen wird.

Diese Raumgruppe ist charakterisiert durch die Symmetrieelemente:

Parallel zur  $b$ -Achse  $[0\ 1\ 0]$  Helicodigryren durch

$$0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ 0, 0\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}.$$

Parallel zur  $b$ -Ebene  $(0\ 1\ 0)$  Gleitspiegelebenen mit der Gleitungskomponente  $\frac{a}{2}$  durch  $0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ 0$ .

Symmetriezentren in

$$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}.$$

Vergleicht man die Abmessungen der Elementarkörper der drei Stoffe

	$J_a$	$J_b$	$J_c$
Acenaphthen . . . .	14.2	8.3	7.26
Dinitroxylol . . . .	11.5	5.6	7.1
Molekülverbindung	18.5	14.2	7.25

so fällt zunächst auf, dass die Identitätsperiode  $J_c$  für alle drei nahezu den gleichen Wert hat. Werte von der Grösse etwa  $7 \text{ \AA}$  trifft man bei der Untersuchung aromatischer Stoffe und Molekülverbindungen häufig an. Wir halten diese Grösse für den Abstand identischer Ringebenen im Gitter. In der zweiten Kolonne ergibt die Summe der  $J_b$ -Werte der Komponenten  $13.9 \text{ \AA}$ , fast  $J_b = 14.2 \text{ \AA}$  der Molekülverbindung. Nach der ersten Kolonne ist die Summe von  $\frac{J_a}{2}$  des Acenaphthens und  $J_a$  des Dinitroxylols gleich  $18.6 \text{ \AA}$  gegenüber  $18.5 \text{ \AA}$ ,

die für  $J_n$  der Molekülverbindung gefunden wurden. Diese auffälligen Beziehungen veranlassen uns, unter Hinzuziehen der Symmetrieforderungen der Raumgruppe folgendes Modell des strukturellen Aufbaues der kristallisierten Molekülverbindung zu geben.

Reihen wir Acenaphthen- und Dinitroxylole-Moleküle in der Richtung  $[100]$  abwechselnd so aneinander, dass ihre „Ringebenen“ parallel  $(001)$ , ihre  $a$ -Richtungen parallel  $[100]$  und ihre  $b$ -Richtungen parallel  $[010]$  liegen, so ergibt sich eine Kette, wie sie durch die obere Reihe der Fig. 3 zur Darstellung kommt. Durch Ausführung

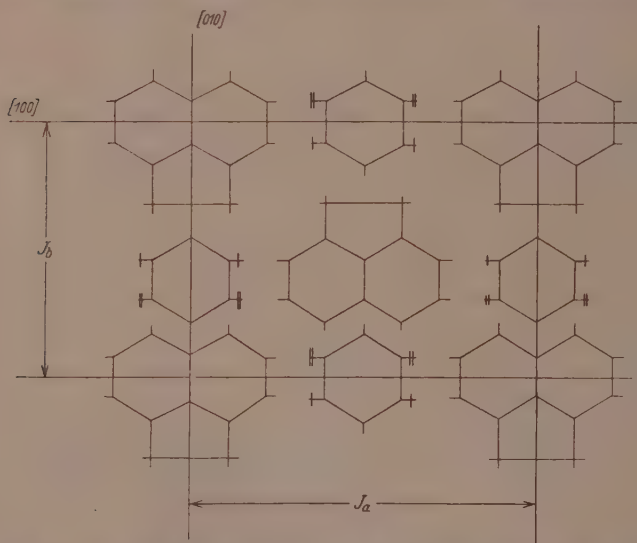


Fig. 3. Plan der Moleküllagerung im Modell der Molekülverbindung Acenaphthen-Dinitroxylole.

der Gleitspiegelung an  $(010)$  mit der Gleitungskomponente  $\frac{a}{2}$  ergibt sich eine zweite Kette, durch Wiederholung der Gleitspiegelung eine dritte, die mit der ersten wieder identisch ist. So entsteht das Netz parallel  $(001)$ , das durch Fig. 3 schematisch dargestellt wird. Durch die Zeichen  $+$  und  $-$  soll die Lage der Substituenten (Nitro- bzw. Methylgruppen) angedeutet werden. Welches Zeichen  $\text{NO}_2$ , welches  $\text{CH}_3$  entspricht, kann nicht entschieden werden, ist jedoch ziemlich belanglos. Ausserdem hat man in Richtung  $[010]$  einen Freiheitsgrad, dessen Parameter nicht bestimmt wurde. Um zum räumlichen



Gitter zu gelangen, führen wir die Schraubung um eine Achse parallel  $[0\ 1\ 0]$  im Abstand  $\frac{J_c}{4}$  von  $(0\ 0\ 1)$  mit der Schraubungskomponente  $\frac{b}{2}$  aus. Wir gelangen so zu einer zweiten Netzebene, die im Abstand  $\frac{J_c \cdot \sin \beta}{2}$  über bzw. unter der ersten Netzebene liegt mit gleicher Belastung, aber um  $180^\circ$  gedreht und um  $\frac{J_b}{2}$  verschoben. Einen Schnitt parallel  $(0\ 1\ 0)$  gibt Fig. 4.

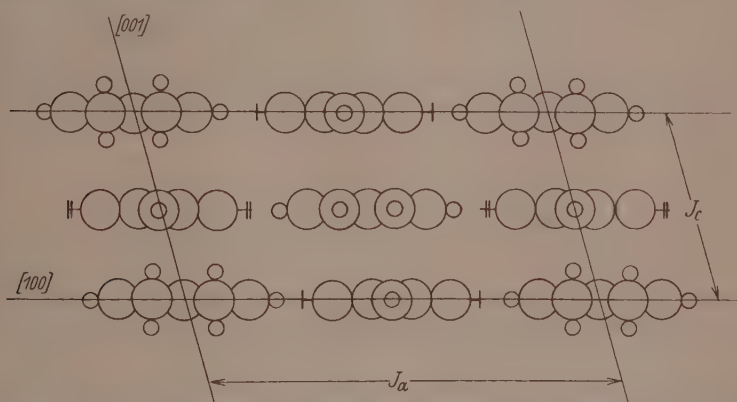


Fig. 4. Blick auf das Modell der Molekülverbindung Acenaphthen-Dinitroxylole in Richtung  $[0\ 1\ 0]$ .

Betrachten wir ein beliebiges Dinitroxylolelmolekül, so sehen wir, dass seine Nitrogruppen sowohl in Richtung  $[1\ 0\ 0]$  als auch in Richtung  $[0\ 0\ 1]$  sich in unmittelbarer Nachbarschaft von Ringkohlenstoffatomen angrenzender Acenaphthenmoleküle befinden. Durch die Ab sättigung der Restaffinitäten der Nitrogruppen gegen die benachbarten Kohlenstoffatome kommt die Bindung der Komponentenmoleküle zustande und wird der strukturelle Aufbau des Kristallgitters bestimmt. Die Restaffinitätskräfte wirken als Gitterkräfte. Die Bildung der Molekülverbindung ist mit einer Vergrößerung der Raumbeanspruchung um 4·5 % verbunden, da das Molvolumen der Verbindung  $278\text{ cm}^3$  um  $12\text{ cm}^3$  grösser ist, als die Summe der Molvolumina der Komponenten:  $136\cdot5$  (Dinitroxylole) +  $129\cdot5$  (Acenaphthen) =  $266\text{ cm}^3$ . Die „Packung“ ist also in der Molekülverbindung weniger dicht als in den Komponenten. Die Restaffinitätskräfte zwingen der Verbindung das voluminöse Gitter auf.

### Strenge Definition des Begriffs „Molekülverbindung“.

Eine kristallisierte Phase, die zwei verschiedene Molekülararten in stöchiometrischem Verhältnis enthält, kann nur dann als Molekülverbindung bezeichnet werden, wenn sie ein eigenes Raumgitter aufbaut, in dem jedem Molekül bestimmte Lagekoordinaten zugeordnet sind. E. HERTEL und G. RÖMER werden an weiteren Beispielen zeigen, dass das Gitter einer Molekülverbindung völlig unabhängig sein kann von dem der Komponenten. 1,3,5-Trinitrobenzol bildet ein einfaches rhombisches Translationsgitter (Raumgruppe  $V_h^{11}$ ), Anthracen ein einfaches monoklines Translationsgitter (Raumgruppe  $C_{2h}^5$ ), die Molekülverbindung (1:1) dagegen ein zentriertes monoklines Gitter (Raumgruppe  $C_s^4$ ). In dem von uns behandelten Falle liegen die Verhältnisse ähnlich. Acenaphthen gehört der Raumgruppe  $V_h^5$ , Dinitroxylol der Raumgruppe  $C_{2h}^2$ , die Molekülverbindung (1:1) der Raumgruppe  $C_{2h}^5$  an.

Wie E. HERTEL und J. VAN CLEEF<sup>1)</sup> gezeigt haben, kann sich N-Dimethyl- $\beta$ -naphthylamin an 2,4,6-Trinitroanisol in zwei verschiedenen Weisen addieren. Je nach den Bedingungen (Temperatur, Lösungszustand) entsteht entweder ein roter Körper vom Schmp. 65° oder ein gelber vom Schmp. 190°. Letzterer kann nicht wieder in die Komponenten zerlegt werden, er ist das Pikrat einer quaternären Ammoniumbase, ein typisches Salz, das beim Auflösen höchstens in Ionen dissoziieren kann. Hingegen zerfällt der rote Körper beim Auflösen weitgehend in die Komponenten. Nur ihn können wir als Molekülverbindung bezeichnen.

Auf Grund des gesamten Erfahrungsmaterials müssen wir zu folgender Definition einer Molekülverbindung gelangen. Eine organische Molekülverbindung ist ein kristallisierter Körper, der durch das Zusammentreten zweier verschiedener Molekülararten in stöchiometrischem Verhältnis zu einem Kristallgitter entsteht, das unabhängig vom Kristallbau der kristallisierten Komponenten ist (im Gegensatz zur Mischkristallbildung) und in dem jedem Schwerpunkt der Komponentenmoleküle bestimmte Koordinaten zugeordnet sind. Im Schmelzfluss und in der Lösung zerfällt die Molekülverbindung teilweise — unter Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes — in die Komponenten, die sich in der flüssigen Phase in ihrer ursprünglichen Form befinden.

<sup>1)</sup> E. HERTEL und J. VAN CLEEF, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1545. 1928.

## Experimenteller Teil.

Die Kristallbaubestimmung der untersuchten Stoffe wurde mit Hilfe eines Röntgengoniometers nach WEISSENBERG-BÖHM in der Weise durchgeführt, die der eine von uns kürzlich beschrieben hat<sup>1)</sup>. Dasselbst sind auch die experimentellen Befunde am 4,6-Dinitro-1,3-xylol mitgeteilt worden (S. 199).

## Acenaphthen.

Das Acenaphthen wurde aus Eisessig in gut ausgebildeten klaren, säulenförmigen Kristallen erhalten, die unter dem Orthoskop gerade Auslöschung in Richtung der Nadelachse und senkrecht dazu zeigten. Die kristallographischen Befunde BILLOWS konnten bestätigt werden. An den rhombischen Kristallen sind folgende Flächen ausgebildet:

die Endflächen:  $\{010\}$   $\{100\}$ ,

die Prismen:  $\{110\}$ ,

die Pyramiden:  $\{111\}$ .

Die Dichte des kristallisierten Acenaphthens wurde im Pyknometer bestimmt: 1. 1.189, 2. 1.188<sup>2)</sup>.

Nach der Methode von WEISSENBERG wurden die Äquatoren der Drehaufnahmen um die kristallographischen Hauptachsen aufgenommen und mit Hilfe der quadratischen Form für das rhombische Gitter indiziert. Mit Sicherheit wurde die Auslöschung folgender Reflexe nachgewiesen:

100	001	101	103
300	003	201	105
500	005	301	
700		401	
		501	
		601	
		701	

Dagegen konnten mit Sicherheit nachgewiesen werden die Interferenzen folgender Netzebenen:

002	011	012	013	200	010	102	110	104
004	021	022	023	400	020	202	210	
	031	032	033	800	030	302	310	
	041	042	043		040	502	410	
	051	052			050	602	510	
						702	610	
							710	

<sup>1)</sup> E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) 7, 188. 1930. <sup>2)</sup> In BEILSTEIN V, S. 586, 1922, ist die Dichte des Acenaphthens falsch angegeben, der Wert bezieht sich auf eine alkoholische Acenaphthenlösung.

Es treten also die Interferenzen von Netzebenen auf, für die  $h+k$ ,  $h+l$ ,  $k+l$  und  $h+k+l$  ungerade ist; das Gitter ist also weder flächen- noch körperzentriert. Die Diskussion der Raumgruppe erfolgte im theoretischen Teil.

### Die Molekülverbindung.

Das für die Untersuchung verwandte Dinitroxytol wurde von der Firma Landau & Fränkel, Berlin, bezogen und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Brombenzol rein erhalten (Schmp.  $93.5^\circ$ ). Acenaphthen wurde durch Umkristallisieren aus Eisessig rein erhalten (Schmp.  $95^\circ$ ).

Aus einer warmen Eisessiglösung, die Acenaphthen und überschüssiges Dinitroxytol enthält, kristallisiert die Molekülverbindung rein aus (Schmp.  $85^\circ$ ).

Analyse:

Gramm Substanz	Gramm $CO_2$	Prozent C gef.	Prozent C ber.	Gramm $H_2O$	Prozent H gef.	Prozent H ber.
0.1562	0.3944	68.8	68.6	0.0713	5.1	5.15
0.1766	0.4451	68.79	68.6	0.0807	5.11	5.15

0.2342 g Substanz  $16.4 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  (762 mm,  $20^\circ$ ) 8.18 % N gef., 8.0 % N ber.

Auftau-Schmelzpunktsdiagramm:

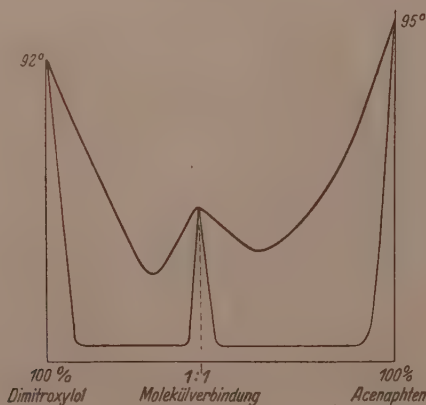


Fig. 5. Auftau-Schmelzpunktsdiagramm des Systems Acenaphthen-Dinitroxytol. Obere Kurve: Schmelzpunktskurve. Untere Kurve: Auftaupunktskurve.



Zunächst wurde das Diagramm Acenaphthen - Dinitroxytol aufgenommen. Um das so gewonnene Resultat zu erhärten, wurden zwei weitere Diagramme aufgenommen, und zwar eines mit den Komponenten Molekülverbindung - Acenaphthen und ein zweites mit den Komponenten Molekülverbindung - Dinitroxytol. Durch Vereinigung der beiden letzten Diagramme, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden soll, ergibt sich einwandfrei Fig. 5, womit der Beweis für die Existenz der Molekülverbindung Dinitroxytol - Acenaphthen 1:1 erbracht ist.

Es fällt auf, dass in den Auftau-Schmelzpunktsdiagrammen die Auftaupunktlinie nicht durch die eutektischen Punkte  $81^{\circ}$  und  $82.5^{\circ}$  der Komponenten mit der Molekülverbindung verläuft, sondern wesentlich tiefer. Sie geht durch die Verlängerung der Kurvenäste, die den Gemischen mit einer Komponente als Bodenkörper entsprechen. Der Auftaupunkt ist die Schmelztemperatur des Eutektikums, das die Komponenten miteinander bilden, wenn die Molekülverbindung nicht entsteht.

Um die Verbindung in Form möglichst gut ausgebildeter Kristalle zu erhalten, wurden Kristallisationen aus den verschiedensten Lösungsmitteln versucht, von denen sich Essigsäureäthylester als das geeignetste erwies. Die kaltgesättigte Lösung scheidet innerhalb eines Tages derbe Kristalle aus, die jedoch in hohem Mass zu Zwillingbildung neigen. Ein Lösungsmittel, bei dem diese Tendenz nicht auftrat, wurde nicht gefunden.

Die Dichte der Kristalle wurde in zwei kleinen Pyknometern von 10 bis 15 cm<sup>3</sup> Volumen bestimmt. Es ergab sich:

Gramm Substanz	Temperatur in Grad	V cm <sup>3</sup>	D
0.3361	18.1	0.267	1.259
0.5404	27.2	0.429	1.2598
1.0408	16	0.825	1.260
Mittel:			1.2596

Unter dem Polarisationsmikroskop beobachtet man gerade Auslöschung in Richtung der Nadelachse und senkrecht dazu. Dies Ergebnis weist auf rhombische oder monokline Symmetrie hin. Die Auswertung der WEISSENBERG-Diagramme ergab, dass die Kristalle dem monoklinen System angehören. Die nadelförmig ausgebildeten Kristalle weisen verhältnismässig wenig Flächen in zwei Zonen auf:

die Endflächen:  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ ,  $\{001\}$ ,  
 die Prismen:  $\{110\}$ ,  $\{210\}$ .

Am Reflexgoniometer wurden die Winkel der Flächennormalen mit einer Genauigkeit von etwa  $\pm 3'$  gemessen:

In der ersten Zone Nadelachse 001	In der zweiten Zone 010
(100):(110) $52^\circ 32'$	(100):(001) $77^\circ 0'$
(100):(210) $33^\circ 5'$	
(010):(110) $37^\circ 28'$	

Aus der ersten Kolonne ergibt sich das Achsenverhältnis  $a:b = 1.3048$ . Das Achsenverhältnis  $b:c$  kann kristallographisch nicht bestimmt werden, da in der zweiten Zone nur Endflächen ausgebildet sind.

Zur Ermittlung der Abmessungen und des Inhalts des Elementarkörpers wurden Schichtliniendiagramme um die kristallographischen Hauptachsen aufgenommen. Radius der Kamera 73 mm,  $Cu-K_\alpha$ -Strahlung.

$n$	$2e$	$\mu$	$J_a$
1	6.2 mm	$4^\circ 52'$	$18.1 \text{ \AA}$
2	12.4 "	$9^\circ 37'$	$18.4 \text{ "}$

Mittelwert:  $J_a = 18.3 \text{ \AA}$

$n$	$2e$	$\mu$	$J_b$
1	8.0 mm	$6^\circ 15'$	$14.1 \text{ \AA}$
2	16.5 "	$12^\circ 44'$	$14.0 \text{ "}$
3	26.0 "	$19^\circ 35'$	$13.8 \text{ "}$

Mittelwert:  $J_b = 14.0 \text{ \AA}$

$n$	$2e$	$\mu$	$J_c$
1	16.0 mm	$12^\circ 20'$	$7.2 \text{ \AA}$
2	34.0 "	$24^\circ 55'$	$7.3 \text{ "}$

Mittelwert:  $J_c = 7.25 \text{ \AA}$

Als Zahl der Formelgewichte  $C_{20}H_{18}N_2O_4$  im Elementarkörper ergibt sich

$$Z = \frac{18.3 \cdot 14.0 \cdot 7.25 \cdot 0.974 \cdot 1.26}{350 \cdot 1.65} = 3.96 \sim 4$$

Moleküle im Elementarkörper. Das Ergebnis für  $Z$  ist um 1% zu klein, eine genauere Bestimmung der Identitätsperioden nach der Schichtlinienmethode ist jedoch nicht möglich. Durch Auswertung der WEISSENBURG-Diagramme mit Hilfe der quadratischen Form und unter Verwendung des kristallographisch bestimmten Achsenverhält-

nisses ergaben sich als genaue Werte für die Abmessungen des Elementarkörpers:

$$J_a = 18.5 \text{ \AA}, J_b = 14.2 \text{ \AA}, J_c = 7.25 \text{ \AA}, \beta = 103^\circ.$$

Die WEISSENBERG-Diagramme wurden mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Translationsgitter

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - \frac{2 h l \cos \beta}{a \cdot c \cdot \sin^2 \beta} \right]$$

indiziert, die entsprechend den Abmessungen des Elementarkörpers folgende Gestalt annimmt:

$$\sin^2 \vartheta = 0.00183 h^2 + 0.00294 k^2 + 0.0119 l^2 + 0.00215 h l.$$

Die Auswertung der Äquatoraufnahmen erfolgt durch Vermessung der Abstände  $e$  der Interferenzen von der Mittellinie und Umrechnung auf die Glanzwinkel  $\vartheta = \frac{e \cdot 180}{r}$ . Zur Auswertung der Schichtlinienaufnahmen ermittelt man durch Vermessung der Films die Reflexionswinkel  $\alpha$ , die nach  $\cos 2 \vartheta = \cos \alpha \cdot \cos \beta$  auf die Glanzwinkel umgerechnet werden.

Die Übereinstimmung der nach der quadratischen Form berechneten und der durch Auswertung der Films ermittelten Werte für  $\sin \vartheta$  ist durchweg befriedigend. Als Beispiel sei folgende Tabelle angegeben.

WEISSENBERG-Diagramm:  $c$ -Achse Äquator.

$e$ Millimeter	$\sin \vartheta$ gef. aus dem Film	$\sin \vartheta$ ber. aus der quadratischen Form	Indizierung
4.9	0.068	0.069	(110)
28.5	0.388	0.389	(560)
27.3	0.372	0.368	(460)
18.3	0.253	0.252	(340)
13.2	0.184	0.182	(230)
22.1	0.302	0.300	(350)
25.4	0.347	0.315	(360)
16.8	0.232	0.232	(240)
20.8	0.285	0.284	(250)
24.5	0.335	0.336	(260)
28.5	0.384	0.389	(270)
8.4	0.117	0.117	(120)
12.1	0.169	0.168	(130)
16.1	0.222	0.221	(140)
20.0	0.276	0.275	(150)
24.0	0.329	0.328	(160)
7.8	0.108	0.108	(020)
15.8	0.219	0.217	(040)

WEISSENBERG-Diagramm:  $c$ -Achse Äquator (Fortsetzung).

$c$ Millimeter	$\sin \delta$ gef. aus dem Film	$\sin \delta$ ber. aus der quadratischen Form	Indizierung
23.7	0.326	0.326	(060)
6.0	0.084	0.085	(200)
9.5	0.131	0.129	(300)
12.2	0.169	0.171	(400)
24.7	0.339	0.342	(800)
21.9	0.300	0.304	(710)
18.9	0.260	0.262	(610)
16.0	0.219	0.221	(510)
13.0	0.181	0.180	(410)
10.0	0.139	0.139	(310)
7.3	0.102	0.103	(210)
14.5	0.202	0.203	(420)
22.1	0.301	0.304	(630)
17.1	0.237	0.240	(520)
27.2	0.370	0.370	(740)
19.6	0.267	0.269	(530)
12.0	0.168	0.168	(320)
22.0	0.303	0.303	(540)
25.0	0.342	0.345	(550)
15.1	0.209	0.207	(330)
9.8	0.137	0.138	(220)

Auf Grund vorstehender Tabelle kann folgendes Interferenzschema aufgestellt werden:

WEISSENBERG-Diagramm:  $c$ -Achse Äquator.

Endfläche ( $h\ 0\ 0$ )	100	200	300	400	500	600	700	800
	—	m	—	sst	?	?	?	st
Endfläche ( $0\ k\ 0$ )	010	020	030	040	050	060	070	
	—	ssst	—	sst	—	mst	—	
Prismenflächen ( $h\ k\ 0$ )	110	210	310	410	510	610	710	810 910
	sst	ssst	sst	st	s	st	m	mst s
	120	220	320	420	520			
	sst	st	mst	sst	s			
	130	230	330	430	530	630		
	st	est	mst	?	mst	s		
	140	240	340	440	540	640		
	st	s	m	sss	s	ss		
	150	250	350	450	550	650		
	s	?	s	m	m	ss		
	160	260	360	460	560			
	m	s	m	m	s			
	170	270						
	?	m						

Die Auswertung des WEISSENBERG-Diagramms um die ausgezeichnete Achse  $[0\ 1\ 0]$  ergibt folgendes Schema:

Endfläche ( $h\ 0\ 0$ )	4 0 0	8 0 0		
	+	+		
Endfläche ( $0\ 0\ l$ )	0 0 1	0 0 2	0 0 3	
	—	+	—	
Prismenflächen ( $h\ 0\ l$ )	1 0 1	1 0 2	1 0 3	1 0 4
	—	—	—	—
	2 0 1	2 0 2	2 0 3	2 0 4
	+	+	?	+
	3 0 1	3 0 2	3 0 3	3 0 4
	—	—	—	—
	4 0 1	4 0 2	4 0 3	4 0 4
	+	+	+	+
	5 0 1	5 0 2	5 0 3	5 0 4
	—	—	—	—
	6 0 1	6 0 2	6 0 3	6 0 4
	+	+	+	+

WEISSENBERG-Diagramm:  $b$ -Achse, 1. Schichtlinie.

Prismen ( $0\ 1\ l$ )	0 1 1	0 1 2						
Pyramiden ( $h\ 1\ l$ )	$\bar{4}$ 1 1	$\bar{3}$ 1 1	$\bar{2}$ 1 1	$\bar{1}$ 1 1	1 1 1	2 1 1	3 1 1	4 1 1
	$\bar{4}$ 1 2	$\bar{3}$ 1 2	$\bar{2}$ 1 2	$\bar{1}$ 1 2	1 1 2	2 1 2	3 1 2	4 1 2

### Zusammenfassung.

1. Die Kristallstruktur der Molekülverbindung Acenaphthen-2,6-Dinitro-1,3-xylol wurde röntgenographisch bestimmt. Einfaches monoklines Translationsgitter (Raumgruppe  $C_{2h}^6$ ), in dem die Komponentenmoleküle in Richtung der drei kristallographischen Hauptachsen miteinander abwechseln.

2. Zwischen den Elementarkörperabmessungen der Molekülverbindung und der Komponenten bestehen einfache additive Beziehungen.

3. Die Kristallstruktur des Acenaphthens wird diskutiert.

Herrn Prof. Dr. L. GREBE, Leiter des Röntgen-Instituts Bonn, danken wir herzlichst für die gastfreundliche Aufnahme in seinem Institut. Der VAN 'T HOFF-Stiftung danken wir für die Gewährung eines Stipendiums.



---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

# Der strukturelle Aufbau organischer Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechslungsprinzip.

Von

**Eduard Hertel und Georg H. Römer.**

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts der Universität Bonn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 30.)

Die Kristallstruktur der Molekülverbindungen Anthracen-1,3,5-trinitrobenzol und Fluoren-1,3,5-trinitrobenzol wird röntgenographisch untersucht und modellmässig diskutiert, der Begriff „Abwechslungsprinzip“ wird eingeführt. Die Kristallstruktur der Komponente 1,3,5-Trinitrobenzol sowie des 2,4,6-Trinitrotoluols wird bis zur Bestimmung der Raumgruppe durchgeführt.

E. HERTEL und H. KLEU<sup>1)</sup> haben in einer vorangehenden Arbeit gezeigt, dass die Molekülverbindung Acenaphthen-2,6-dinitro-1,3-xylol in einem einfachen monoklinen Translationsgitter (Raumgruppe  $C_{2h}^5$ ) kristallisiert. Die Diskussion eines den strukturellen Aufbau dieses Körpers wiedergebenden Modells führte zu der Ansicht, dass in seinem räumlichen Gitter die Komponentenmoleküle in den Richtungen der drei kristallographischen Hauptachsen miteinander abwechseln. Dem Gitterbau dieser Verbindung läge demnach ein dreidimensionales „Abwechslungsprinzip“ zugrunde. Wir haben nun eine ganze Reihe organischer Molekülverbindungen strukturanalytisch untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass es nicht möglich ist, ihren Aufbau durchweg auf das gleiche Schema zurückzuführen. Die merkwürdigen analytischen Verhältnisse, Elementarkörperabmessungen und Symmetrieeigenschaften, die man im Reiche der kristallisierten organischen Molekülverbindungen antrifft, lassen sich aber zwanglos deuten, wenn man der Diskussion des Aufbaumodells folgenden Gedankengang zugrunde legt.

## Das Abwechslungsprinzip.

Im Kristallbau der Molekülverbindung Acenaphthen-2,6-dinitro-1,3-xylol ist jedes Acenaphthenmolekül von sechs Dinitroxylol-, jedes Dinitroxylolmolekül von sechs Acenaphthenmolekülen umgeben, so dass ein kochsalzartiges Aufbauprinzip herrscht. Wenn nun die Mole-

<sup>1)</sup> E. HERTEL und H. KLEU, Z. physikal. Ch. (B) 11, 59. 1930.

küle der einen Komponente in grossem Mass befähigt sind, sich durch gegenseitige Absättigung von Restaffinitätskräften in einer oder zwei Richtungen aneinander zu lagern. Molekülketten oder Molekülnetze zu bilden —, so besteht die Möglichkeit, dass in einer Lösung, die beide Komponenten enthält, die zur Ketten- oder Netzbildung befähigte Komponente bei der Kristallisation ihre Moleküle zu solchen Ketten bzw. Netzen zusammentreten lässt, und die gebildeten Ketten (Netze) in den noch freibleibenden Richtungen des Raumes Moleküle der anderen Komponenten anlagern. Das räumliche Gitter einer Molekülverbindung, deren eine Komponente eine Molekülkette bildet, wäre nach einem zweidimensionalen Abwechselungsprinzip aufgebaut. Bildet eine Komponente im Gitter einer Molekülverbindung ein Molekülnetz, so herrscht das eindimensionale Abwechselungsprinzip. Wir wollen im folgenden für beide Fälle ein experimentell untersuchtes Beispiel geben. Der Diskussion sei in jedem Fall die strukturanalytische Untersuchung vorausgeschickt.

#### Kristallstruktur der Molekülverbindung Anthracen-1, 3, 5-trinitrobenzol.

Anthracen tritt mit 1, 3, 5-Trinitrobenzol zu einer Molekülverbindung<sup>1)</sup> zusammen, die die Komponenten im Molverhältnis 1:1 enthält (Schmp. 164°, Dichte 1.37, Mol.-Gew. 391). Sie kristallisiert aus methylalkoholischer Lösung in scharlachroten, feinen Nadelchen (Pulver gelborange), die dem monoklinen System angehören. In der Nadelzone  $[1\ 0\ 0] : (0\ 1\ 0) : (0\ 1\ 1)$  62° 20'. Winkel  $\beta$  aus WEISSENBERG-Diagramm  $[0\ 1\ 0] = 122^\circ$ . Um die kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen wurden Schichtliniendiagramme (POLANYI) aufgenommen, um die Hauptidentitätsperioden des Translationsgitters zu bestimmen. Folgende Werte ergaben sich für die Abmessungen des Elementarkörpers:

$$J_a = 13.4 \text{ \AA}, J_b = 16.3 \text{ \AA}, J_c = 9.9 \text{ \AA}, \beta = 122^\circ.$$

Die Zahl der Moleküle vom Formelgewicht  $C_{20}H_{13}N_3O_6$  ist:

$$Z = \frac{13.4 \cdot 16.3 \cdot 9.9 \cdot \sin 122^\circ \cdot 1.37}{391 \cdot 1.65} = 3.9 \sim 4.$$

Mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Translationsgitter:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left[ \frac{h^2}{a^2 \cdot \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \cdot \sin^2 \beta} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cdot \cos \beta}{a \cdot c \cdot \sin^2 \beta} \right],$$

<sup>1)</sup> J. SUDBOROUGH, J. chem. Soc. London 109, 1339. Chem. Ztrblt. 1917, 1, 950.

die im vorliegenden Falle bei Anwendung von  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung die Gestalt annimmt:

$$\sin^2 \vartheta = 0.0046h^2 + 0.00223k^2 + 0.0085l^2 + 0.0067hl,$$

wurden folgende WEISSENBERG-Diagramme indiziert:

- $a$ -Achse Äquator, 1. Schichtlinie,
- $b$ -Achse Äquator, 1. Schichtlinie,
- $c$ -Achse Äquator.

Auf diesen wurden insgesamt etwa 300 Interferenzflecken nachgewiesen, vermessen, ausgewertet und indiziert. Die Übereinstimmung der gefundenen und der nach der quadratischen Form berechneten Werte für  $\sin^2 \vartheta$  ist durchweg gut. Folgende systematische Auslöschungen wurden nachgewiesen:

- $0kl$  löscht aus, wenn  $k+l$  ungerade,
- $1kl$  löscht aus, wenn  $h+k+l$  ungerade,
- $10l$  löscht in allen Ordnungen aus,
- $h0l$  löscht aus, wenn irgendein Index ungerade,
- $h1l$  löscht aus, wenn  $h+k+l$  ungerade,
- $hk0$  löscht aus, wenn  $h+k$  ungerade.

Die Gesamtheit der beobachteten Auslöschungen ergibt sich aus dem Auslöschungsgesetz: ( $hkl$ ) löscht aus, wenn  $h+k+l$  ungerade, und ( $h0l$ ) löscht aus, wenn irgendein Index ungerade. Es liegt also ein (körper)-zentriertes Translationsgitter  $Tm'$  vor und — wenn die Auslöschungen durch die Raumgruppe bedingt sind — die Raumgruppen  $C_s^4$  oder  $C_{2h}^6$ . Letztere verlangt vier Moleküle von der Eigensymmetrie  $C_i$  (Punktlagen ohne Freiheitsgrad). Diese Symmetrie kann einem aus Trinitrobenzol und Anthracen zusammengesetzten Gebilde wohl kaum zugeschrieben werden. Wir nehmen deshalb an, dass Raumgruppe  $C_s^4$  vorliegt, die vier Moleküle von der Eigensymmetrie  $C_1$  verlangt (Punktlagen mit drei Freiheitsgraden).

WEISSENBERG-Diagramm:  $a$ -Achse  $[100]$  Äquator, Fläche  $(0kl)$ .

—	—	002	—	004	—	006	—	008
		m		s		ss		ss
—	011	—	013	—	015			
	sst		s		?			
020	—	022	—	024	—			
sst		st		s				

—	031	—	033	—	035
	m		s		ss
040	—	042	—	044	—
ss		s		m	
—	051	—	053	—	
	s		ss		
060	—	?	—		
ss					
—	071	—	?		
	s				
080	—	?	—		
s					
—	091	—	093		
	ss		ss		
—	—	0102	—		
		ss			

WEISSENBERG-Diagramm:  $a$ -Achse, 1. Schichtlinie,  
Flächen ( $hkl$ )  $h = \pm 1$ .

110	—	112	—	114	—
s		ss		s	
—	121	—	123	—	125
	st		st		s
130	—	132	—	134	—
st		st		st	
—	141	—	143	—	145
	st		st		st
150	—	152	—	154	
s		s		s	
—	161	—	163	—	165
	m		s		s

WEISSENBERG-Diagramm:  $b$ -Achse Äquator.

Endflächen ( $00l$ ) 002 004 006

Endflächen ( $h00$ ) 200 400

Prismen ( $h0l$ )  $\bar{6}02$   $\bar{4}02$   $\bar{2}02$  202 402

WEISSENBERG-Diagramm:  $b$ -Achse, 1. Schichtlinie,  
Flächen ( $h1l$ ).

—	110	—	310	—	
011	—	211	—	411	
—	112	—	312	—	512 — 712
013	—	213	—	413	— 613 — 813



WEISSENBERG-Diagramm:  $c$ -Achse Äquator, Flächen  $(h\ k\ 0)$ .

—	—	0 2 0	—	0 4 0	—	?	—	0 8 0	
—	1 1 0	—	1 3 0	—	1 5 0	—	1 7 0	—	1 9 0
2 0 0	—	2 2 0	—	2 4 0	—	2 6 0	—	2 8 0	
—	3 1 0	—	3 3 0						
4 0 0	—	4 2 0							

### Deutung der experimentellen Ergebnisse mittels modellmässiger Vorstellungen.

Der Versuch der modellmässigen Deutung der an der Molekülverbindung Anthracen-1,3,5-trinitrobenzol gewonnenen Befunde legt die Annahme des zweidimensionalen Abwechslungsprinzips nahe. Um zum Modell der Kristallstruktur unserer Verbindung zu gelangen, müssen wir die Abmessungen des Elementarkörpers, die Symmetrieeigenschaften der Raumgruppe, Konstitution und Raumbeanspruchung der Komponentenmoleküle und die Natur der Restaffinitätskräfte berücksichtigen. Starke Restaffinitätskräfte streben zwischen Nitrogruppen und Ringkohlenstoffatomen zur Absättigung, die Konstitution der Moleküle ist chemisch bewiesen, Anhaltspunkte für die Raumbeanspruchung geben die Abmessungen der Atome und die Elementarkörperdimensionen der kristallisierten Komponenten. Die Symmetrieelemente der Raumgruppe  $C_s^4$  sind:

Parallel  $(0\ 1\ 0)$ :

1. Gleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente  $\frac{a}{2}$ ) durch  $0\ 0\ 0$ ,  $0\ \frac{1}{2}\ 0$ .
2. Gleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente  $\frac{c}{2}$ ) durch  $0\ \frac{1}{4}\ 0$ ,  $0\ \frac{3}{4}\ 0$ .

Legen wir ein Trinitrobenzolmolekül so in den Koordinatenanfangspunkt, dass seine „Ringebene“ parallel  $(0\ 0\ 1)$ , die Richtung 1 bis 3 parallel  $[100]$  und die Richtung 2 bis 5 parallel  $[0\ 10]$  fallen, so erhält man durch Ausführung der ersten Gleitspiegelung die Lage eines zweiten Moleküls Trinitrobenzol im Abstand  $\frac{a}{2}$ , durch Wiederholung die Lage eines dritten — identisch mit dem ersten im Abstand der Identitätsperiode  $J_a$ . In Richtung der  $a$ -Achse entsteht so eine Kette, die in Analogie zu der Kette steht, die der eine von uns im Kristallgitter des  $m$ -Dinitrobenzols in Richtung der  $b$ -Achse ( $J_b = 14.2\text{Å}$ ) gefunden hat. Ferner steht mit der Vorstellung einer solchen Kette

im Einklang, dass eine Identitätsperiode im kristallisierten Trinitrobenzol  $27.0 \text{ \AA}$  beträgt, also genau das Doppelte von  $13.5 \text{ \AA}$ , der Länge der Identitätsperiode  $J_a$  in unserer Verbindung. Durch Ausführung der zweiten Gleitspiegelung an  $I$  gelangt man zum Molekül  $III$  mit der Lagekoordinate  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ , von  $III$  zu  $IV$  führt die erste Gleitspiegelung. Molekül  $IV$  liegt zu  $I$ , Molekül  $III$  zu  $II$  in körperzentrierter Lage. Bei dieser mit den Symmetriebedingungen der Raumgruppe im Einklang stehenden Anordnung liegen die Trinitrobenzolkörper in Richtung  $[100]$  dicht gepackt, in Richtung  $[010]$  lassen sie einen Raum von etwa  $10 \text{ \AA}$  frei, in Richtung senkrecht  $(001)$  etwa  $4 \text{ \AA}$ . Nehmen wir an, dass sich in Richtung  $[010]$  an die noch unabgesättigte Nitrogruppe eines jeden Trinitrobenzolkörpers je ein Anthracenmolekül seiner Längsrichtung nach anschliesst, steht diesem ein Raum von der Abmessung  $10 \cdot 4 \cdot 6.7 (\text{\AA})$  zur Verfügung. Dieser würde, wenn wir aus den von W. H. BRAGG<sup>1)</sup> am kristallisierten Anthracen gemessenen Werten ( $a = 8.58$ ,  $b = 6.02$ ,  $c = 11.18$ ,  $\beta = 125^\circ$ ,  $z = 2$ ) auf die Abmessungen des Anthracenmoleküls schliessen, gerade zur Aufnahme eines Anthracenmoleküls ausreichen. Fig. 1 zeigt die sich aus dieser Ableitung ergebende Anordnung in der Ebene  $(001)$ . Zum Raumgitter gelangt man, indem man auf dieses Netz die körperzentrierende Translation  $\left(\frac{a}{2} + \frac{b}{2} + \frac{c}{2}\right)$  anwendet. Bei dieser Anordnung ist die Kette der Trinitrobenzolkörper in Richtung  $[100]$ , sowohl in Richtung  $[010]$  als auch in Richtung  $[001]$  von Anthracenmolekülen umgeben.

Aus unserer Auffassung können wir eine zwanglose Erklärung der merkwürdigen Feststellung von S. SKRAUP und M. EISEMANN<sup>2)</sup> ableiten, wonach die Bildung der Molekülverbindung Anthracen—Trinitrobenzol mit einer Dilatation um  $8.75\%$  verbunden ist. Fig. 1 lässt erkennen, dass in der Aufeinanderfolge der Anthracenmoleküle in Richtung  $[100]$  die Packung nicht dicht ist. In dieser Richtung bleiben zwischen den Anthracenmolekülen grosse Räume frei, so dass die Raumerfüllung schlechter ist als im Gitter der kristallisierten Komponente.

Mit unserer Anschauung steht auch im Einklang, dass die Molekülverbindung Acenaphthen—Dinitroxylol nach dem dreidimensionalen

<sup>1)</sup> W. H. BRAGG, Pr. physic. Soc. London **35**, 167. 1923.

<sup>2)</sup> S. SKRAUP und

M. EISEMANN, Lieb. Ann. **449**, 1. 1926.

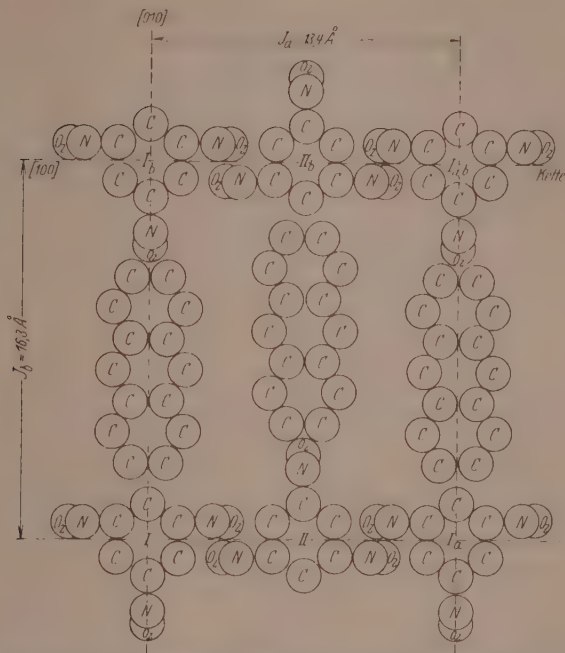


Fig. 1. Schnitt durch das Modell der Molekülverbindung Trinitrobenzol-Anthracen parallel (001) durch 000.

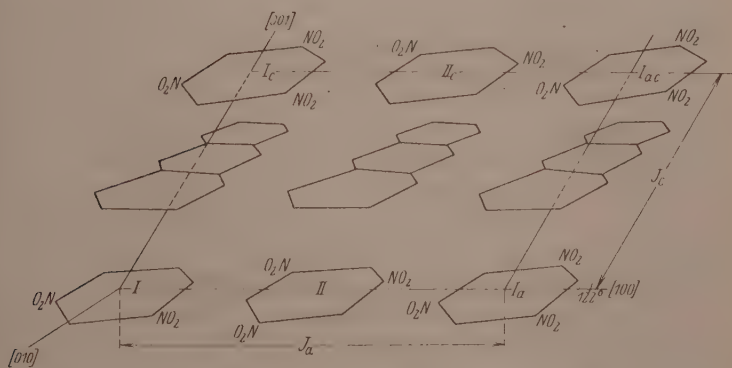


Fig. 2. Blick in Richtung  $[010]$  auf das Modell der Molekülverbindung Trinitrobenzol-Anthracen.

Abwechselungsprinzip aufgebaut ist. Hier kann es nicht zur Ausbildung einer Kette der Nitromoleküle kommen, da die zu beanspruchenden Ringkohlenstoffe mit Methylgruppen belastet sind. Tatsächlich bildet sich im Kristallgitter des Dinitroxylols ja auch keine Anordnung wie beim Dinitrobenzol, sondern in Richtung 2 bis 6 reihen sich die Moleküle in einfacher Translation aneinander.

### Kristallstruktur der Molekülverbindung Fluoren-1,3,5-trinitrobenzol.

Fluoren tritt mit 1,3,5-Trinitrobenzol zu einer Molekülverbindung zusammen, die auf drei Moleküle Fluoren vier Moleküle Trinitrobenzol enthält.

Analyse: 2.544 mg Substanz,  $0.283 \text{ cm}^3 N$  ( $21^\circ$ , 737 mm).  $N$  gef. 12.5%,  $N$  ber. 12.4%.

Aus methylalkoholischer Lösung, die bezüglich beider Komponenten gesättigt ist, kristallisiert die Molekülverbindung in goldgelben Plättchen (Schmp.  $105^\circ$  bis  $106^\circ$ , spez. Gewicht 1.49), die dem monoklinen System angehören. Schichtliniendiagramme mit den kristallographischen Achsen als Drehachsen ergaben die Elementarkörperabmessungen:

$$J_a = 7.64 \text{ \AA}, J_b = 7.34 \text{ \AA}, J_c = 28.2 \text{ \AA}, \beta = 97^\circ.$$

Der Elementarkörper enthält:

$$Z = \frac{7.64 \cdot 7.34 \cdot 28.2 \cdot 0.993 \cdot 1.490}{1351 \cdot 1.65} = 1.04 \sim 1.$$

Formelgewicht:  $C_{63}H_{42}N_{12}O_{24} = 4 C_6H_3N_3O_6 + 3 C_{13}H_{10}$ .

Die Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme erfolgte mit Hilfe der quadratischen Form für das monokline Gitter in der Gestalt:

$$\sin^2 \theta = 0.0103 h^2 + 0.0110 k^2 + 0.00076 l^2 + 0.00067 hl.$$

Auf den drei WEISSENBERG-Diagrammen ( $0kl$ ), ( $h0l$ ) und ( $hk0$ ) wurden insgesamt über 300 Interferenzflecken nachgewiesen, vermessen, ausgewertet und indiziert, die Übereinstimmung zwischen den aus dem Film ermittelten und den nach der quadratischen Form berechneten Werten für  $\sin^2 \theta$  ist durchweg gut.

Fast alle nach der quadratischen Form möglichen Interferenzen treten auf, systematische Auslöschungen finden nicht statt. Es liegt also die erste Raumgruppe einer der drei monoklinen Klassen vor. Da wir über die Eigensymmetrie des Moleküls nichts aussagen können, muss die Frage nach der eindeutigen Bestimmung der Raumgruppe offen bleiben.

### Deutung der experimentellen Ergebnisse mittels modellmässiger Vorstellungen.

Bei der Betrachtung des Elementarkörpers der Molekülverbindung 3-Fluoren-4-trinitrobenzol fällt zunächst die lange Identitätsperiode  $J_c = 28.2 \text{ \AA}$  auf. Diese ist fast doppelt so gross als die Identitätsperiode  $J_a = 13.4 \text{ \AA}$  bei der Molekülverbindung Anthracen-Trinitrobenzol, doppelt so gross als die Identitätsperiode  $J_b = 14.2 \text{ \AA}$  bei *m*-Dinitrobenzol, etwas grösser als die lange Identitätsperiode  $J_b = 27.0 \text{ \AA}$  bei Trinitrobenzol. Von den Identitätsperioden  $J_a = 7.64 \text{ \AA}$  und  $J_b = 7.34 \text{ \AA}$  misst eine den Abstand identischer Ringebenen, die andere reicht aus für die Breite der Moleküle Trinitrobenzol (Richtung 1 bis 4) und Fluoren. Nehmen wir in Richtung  $[0\ 0\ 1]$  die Ausbildung einer Kette von Trinitrobenzolmolekülen in gleicher Weise wie bei der Molekülverbindung Anthracen-Trinitrobenzol an, wobei die Ringebenen parallel  $(0\ 1\ 0)$  liegen würden, so müsste sich in Richtung  $[1\ 0\ 0]$  im Abstand  $J_a$  parallel zur ersten eine zweite identische Kette anschliessen, im Abstand  $2J_a$  eine dritte usw. So entsteht ein ebenes Molekülnetzgitter, das nur mit Trinitrobenzolmolekülen besetzt ist. Im Abstand der halben Identitätsperiode  $J_b = 7.34 \text{ \AA}$  ( $\frac{J_b}{2} = 3.67$ ) überlagert sich ein Netz aus Fluorenmolekülen, die mit ihrer Längsrichtung in Richtung  $[0\ 0\ 1]$  fallen. J. HENGSTENBERG und H. MARK<sup>1)</sup> verdanken wir eine Untersuchung über das Fluoren, die zum Ergebnis hatte, dass die Längsausdehnung des Fluorenmoleküls etwa  $9.6 \text{ \AA}$  beträgt, drei in Längsrichtung aufeinanderfolgende Moleküle würden also einen Raum von etwa  $28.9 \text{ \AA}$  beanspruchen. Die geringe Differenz gegen  $28.2 \text{ \AA}$  lässt sich durch die Annahme einer dichter Packung im Gitter der Molekülverbindung erklären.

Im Kristallgitter der Molekülverbindung wechseln also Netzebenen, die nur mit Trinitrobenzolmolekülen besetzt sind im Abstand einer halben Identitätsperiode mit Netzebenen ab, die nur mit Fluorenmolekülen besetzt sind. Es handelt sich also um ein nach eindimensionalem Abwechselungsprinzip aufgebautes Gitter. Die Gitterkräfte, die die aufeinanderfolgenden Netzebenen aneinander binden, sind die zwischen den Nitrogruppen der nitroiden Komponente und den Ringkohlenstoffatomen der aromatischen Komponente wir-

1) J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. **70**, 283. 1929.



kenden Nebenvalenzkräfte. Die entwickelte Vorstellung vermag die Abmessungen des Elementarkörpers in Beziehung zur Raumbeanspruchung der Einzelmoleküle, das Fehlen von systematischen Auslöschungen in den Interferenzdiagrammen und das Molverhältnis der Molekülverbindung zu erklären, und steht im Einklang mit unseren chemischen Kenntnissen vom Wesen der Restaffinitätskräfte.

### Kristallstruktur von 1, 3, 5-Trinitrobenzol.

Nach Untersuchungen von PERUZZI und WAGNER<sup>1)</sup> kristallisiert das symmetrische Trinitrobenzol rhombisch-bipyramidal. Achsenverhältnis  $a:b:c = 0.9487:1:0.7269$ . Spez. Gewicht  $1.687^2)$ , Schmp.  $121^\circ$  bis  $122^\circ$ . Aus methylalkoholischer Lösung erhielten wir blassgelbe Kristalle, an denen wir die kristallographischen Befunde bestätigen konnten.

Schichtliniendiagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen ergaben als Abmessungen des Elementarkörpers:

$$J_a = 12.8 \text{ \AA}, J_b = 27.0 \text{ \AA}, J_c = 9.8 \text{ \AA}.$$

Hiernach ist das röntgenographische Achsenverhältnis:

$$2J_a:J_b:2J_c = 0.949:1:0.726.$$

Die Zahl der Moleküle vom Formelgewicht  $C_6H_3N_3O_6$  ist:

$$Z = \frac{12.8 \cdot 27.0 \cdot 9.8 \cdot 1.687}{213 \cdot 1.65} = 16.3 \sim 16.$$

WEISSENBERG-Diagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen wurden aufgenommen für  $(0\ k\ l)$ ,  $(h\ 0\ l)$ ,  $(h\ k\ 0)$ ,  $(1\ k\ l)$ ,  $(h\ 1\ l)$  und  $(h\ k\ 1)$  und nach der quadratischen Form

$$\sin^2 \vartheta = 0.0036h^2 + 0.00082k^2 + 0.0062l^2$$

indiziert. Folgende systematische Auslöschungsregelmässigkeiten können festgestellt werden:

- $h\ k\ 0$  löscht aus, wenn  $k$  ungerade,
- $0\ k\ l$  löscht aus, wenn  $l$  ungerade,
- $h\ 0\ 0$  löscht aus, wenn  $h$  ungerade.

Wenn die beiden ersten Gesetzmässigkeiten durch die Raumgruppe bedingt sind, so liegt Raumgruppe  $V_h^{11}$  vor. Es handelt sich

<sup>1)</sup> PERUZZI und WAGNER in GROTH, Bd. 4, S. 15.  
chem. Ges. 1870, 3450.

<sup>2)</sup> BRANDL, Ber. Dtsch.

also um ein einfaches rhombisches Translationsgitter, in dem sich je vier Moleküle zu Gebilden zusammenlagern, die die Eigensymmetrie  $C_4$ ,  $C_8$  oder  $C_2$  haben.

### Kristallstruktur von 2,4,6-Trinitrotoluol.

2,4,6-Trinitrotoluol kristallisiert aus methylalkoholischer Lösung beim Verdunsten in derben, schwach gelblichen, klaren Kristallen (Schmp. 82 . spez. Gewicht 1.654). Diese gehören nach einer älteren Bestimmung durch ARTINI<sup>1)</sup> dem rhombischen System, nach einer neueren Bestimmung durch G. CÖRNER und A. CONTARDI<sup>2)</sup> der holoedrischen Klasse des monoklinen Systems an (pseudo-rhombisch).

Achsenverhältnis  $a:b:c = 1.64047:1:0.61396$ ,  $\beta = 89^\circ 29' 9''$ .

Schichtliniendiagramme mit den kristallographischen Hauptachsen als Drehachsen ergaben als Abmessungen des Elementarkörpers:

$$J_a = 40.5 \text{ \AA}, J_b = 6.19 \text{ \AA}, J_c = 15.2 \text{ \AA}.$$

Hiernach berechnet sich das Achsenverhältnis

$$J_a:4J_b:J_c = 1.64:1:0.616$$

in befriedigender Übereinstimmung mit dem kristallographisch bestimmten.

Der Elementarkörper enthält

$$Z = \frac{40.5 \cdot 6.19 \cdot 15.2 \cdot 1.654}{227 \cdot 1.65} = 16.7 \sim 16.$$

Moleküle vom Formelgewicht  $C_7H_5N_3O_6$ .

Die genauen Werte für die Identitätsperioden wurden aus dem Wert  $Z = 16$  und den gefundenen Werten für  $J_a$ ,  $J_b$  und  $J_c$  unter Zugrundelegen des kristallographischen Achsenverhältnisses bestimmt:

$$J_a = 39.8 \text{ \AA}, J_b = 6.06 \text{ \AA}, J_c = 15.0 \text{ \AA}.$$

WEISSENBERG-Diagramme ( $h k 0$ ), ( $h 0 l$ ) und ( $0 k l$ ) wurden nach der quadratischen Form (pseudo-rhombisch):

$$\sin^2 \vartheta = 0.00036 h^2 + 0.0154 k^2 + 0.00256 l^2$$

indiziert. Es ergeben sich folgende Interferenzgesetzmässigkeiten:

$h 0 l$  löscht aus, wenn irgendein Index ungerade,

$h k 0$  löscht aus, wenn  $h$  ungerade,

$0 k l$  löscht aus, wenn  $l$  ungerade,

<sup>1)</sup> ARTINI, Atti Linc. (5) **24**, 274. 1915.  
Z. Krist. **64**, 190. 1926.

<sup>2)</sup> G. CÖRNER und A. CONTARDI,

$h\ 0\ 0$  tritt nur in 4., 8., 16., 24. Ordnung auf,  
 $0\ k\ 0$  tritt nur in geraden Ordnungen auf,  
 $h\ k\ l$  löscht aus, wenn  $h+l$  ungerade,  
 $0\ 0\ l$  tritt nur in 4., 8., 12. Ordnung auf.

Im Hinblick auf diese Gesetzmässigkeiten ist das Gitter der Raumgruppe  $C_{2h}^6$  zuzuordnen.

Die lange Identitätsperiode  $J_u = 39.8\ \text{\AA}$  erklären wir durch die Hintereinanderlagerung von vier Trinitrotoluolmolekülen in der Richtung 1 bis 4 von der Methylgruppe zur para-ständigen Nitrogruppe. Hiermit steht im Einklang, dass  $h\ 0\ 0$  erst in 4. Ordnung auftritt.  $J_c = 15.0\ \text{\AA}$  misst die Identitätsperiode innerhalb der Molekülkette,

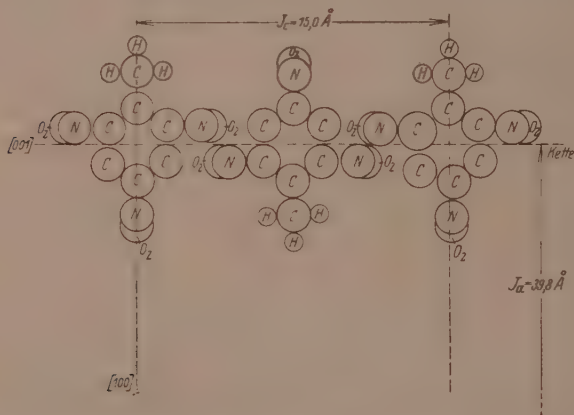


Fig. 3. Molekülkette im Modell des Trinitrotoluols in Richtung  $[001]$ .

die wir uns nach dem Schema Fig. 3 aufgebaut denken.  $J_b = 6.06\ \text{\AA}$  stellt dann den Abstand identischer „Ringebenen“ dar. In Richtung  $[010]$  folgen im Abstand  $\frac{J_h}{2}$  gleichbelastete, aber gegeneinander um  $180^\circ$  gedrehte Netzebenen aufeinander.

### Zusammenfassung.

1. Die röntgenographische Untersuchung mehrerer organischer Molekülverbindungen ergab, dass nicht alle nach dem dreidimensionalen Abwechselungsprinzip aufgebaut sein können.

2. Auf Grund der röntgenographischen Untersuchung der Molekülverbindung Anthracen-Trinitrobenzol (1:1) wird das Modell ihres

Aufbaues diskutiert, wobei sich die Herrschaft des zweidimensionalen Abwechselungsprinzips ergibt.

3. Die Diskussion des strukturellen Aufbaues der Molekülverbindung 3-Fluoren-4-trinitrobenzol führt zu der Vorstellung, dass ihr Kristallgitter nach dem eindimensionalen Abwechselungsprinzip aufgebaut ist.

4. Die Kristallstruktur des 1,3,5-Trinitrobenzols und des 2,4,6-Trinitrotoluols wird mitgeteilt.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir herzlichst für die Beschaffung der für unsere Arbeit verwandten Röntgenröhren.

## Die Struktur chinoider Verbindungen und einer chinhydronartigen Molekülverbindung.

Von

Eduard Hertel und Georg H. Römer.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts  
der Universität Bonn.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 30.)

Die Kristallstruktur von Anthrachinon, 2,7-Dinitroanthrachinon und der Molekülverbindung Fluoren-2,7-dinitroanthrachinon wurde untersucht und modellmässig diskutiert.

In zwei vorangehenden Arbeiten<sup>1)</sup> ist die Kristallstruktur von Molekülverbindungen diskutiert worden, die neben einem aromatischen Kohlenwasserstoff (Acenaphthen, Anthracen, Fluoren) ein Polynitrobenzolderivat (Dinitroxylol, Trinitrobenzol) enthalten. Es interessierte uns, auch einen Vertreter der anderen grossen Klasse organischer Molekülverbindungen — der Chinhydronen — zu untersuchen, die in vielen Beziehungen den nitroiden nahestehen. Wir wählten die Molekülverbindung 2,7-Dinitroanthrachinon—Fluoren (1:1), weil deren chinoider Komponente eine ausgeprägte Längsausdehnung besitzt (in Richtung 2 bis 7), und nach unseren Vorstellungen befähigt sein muss, in dieser Richtung Molekülketten zu bilden. Dass die Molekülverbindungen des 2,7-Dinitroanthrachinons, des sogenannten FRITZSCHESCHE Reagens<sup>2)</sup>, chinhydronartigen Charakter haben, wurde von E. HERTEL und H. KURTH<sup>3)</sup> nachgewiesen.

Die ermittelten Abmessungen des Elementarkörpers der Molekülverbindung 2,7-Dinitroanthrachinon—Fluoren schliessen einen Gitteraufbau mit dreidimensionalem Abwechselungsprinzip vollständig aus, so dass hier mit Sicherheit nachgewiesen werden kann, dass organische Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechselungsprinzip, wie wir sie vor kurzem<sup>4)</sup> beschrieben haben, möglich sind.

<sup>1)</sup> E. HERTEL und H. KLEU, Z. physikal. Ch. (B) 11, 59. 1930. E. HERTEL und G. H. RÖMER, Z. physikal. Ch. (B) 11, 77. 1930.    <sup>2)</sup> J. FRITZSCHE, J. Ch. 1867, 603.

<sup>3)</sup> E. HERTEL und H. KURTH, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1650. 1928.

<sup>4)</sup> E. HERTEL und G. H. RÖMER, loc. cit.



Der Diskussion des Gitterbaues der Molekülverbindung schicken wir die Besprechung des Anthrachinons und des 2,7-Dinitroanthrachinons voraus.

### Kristallstruktur des Anthrachinons.

Anthrachinon kristallisiert aus Methylacetat in klaren, fast farblosen Nadelchen (Schmp. 273°, spez. Gewicht 1.43, Mol.-Gew. 208), die dem rhombischen System angehören.

Achsenverhältnis:  $a:b:c=0.8004:1:0.1607$  [FELS<sup>1)</sup>].

Schichtliniendiagramme ergaben als Abmessungen des Elementarkörpers:

$$J_a = 19.7 \text{ \AA}, J_b = 24.5 \text{ \AA}, J_c = 3.95 \text{ \AA},$$

wonach

$$J_a:J_b:J_c=0.804:1:0.161.$$

Der Elementarkörper enthält:

$$Z = \frac{19.7 \cdot 24.5 \cdot 3.95 \cdot 1.43}{208 \cdot 1.65} = 7.95 \sim 8$$

Moleküle vom Formelgewicht  $C_{14}H_8O_2$ .

Die Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme ( $0\ h\ l$ ), ( $h\ 0\ l$ ) und ( $h\ k\ 0$ ) erfolgte mit Hilfe der quadratischen Form für das rhombische Translationsgitter:

$$\sin^2 \vartheta = 0.00152h^2 + 0.00099k^2 + 0.038l^2.$$

### WEISSENBERG-Diagramm $c$ -Achse Äquator.

Endflächen ( $h\ 0\ 0$ )	4 0 0	8 0 0	1 2 0 0	1 6 0 0	
	m	m	m	m	
Endflächen ( $0\ k\ 0$ )	0 4 0	0 8 0	0 1 2 0	0 1 6 0	0 2 4 0
	sst	st	sst	m	m
Prismen ( $h\ k\ 0$ )	2 2 0	—	2 6 0	—	2 1 0 0
	sst		st	ss	m
	—	4 4 0	—	4 8 0	—
		sst		st	
	6 2 0	—	6 6 0	—	6 1 0 0
	st		ss		m
	—	8 4 0	—	8 8 0	—
		sst		m	
	1 0 2 0	—	1 0 6 0	—	
	s		sst		

<sup>1)</sup> FELS, in GROTH, Bd. 5, S. 442.

WEISSENBERG-Diagramm  $b$ -Achse Äquator.

Endflächen ( $h\ 0\ 0$ )	400	800	1200	1600
Endflächen ( $0\ 0\ l$ )	002			
Prismen ( $h\ 0\ l$ )	401	402	?	
	801	?	803	
	?	1202	1203	
	1601	?	?	

WEISSENBERG-Diagramm  $a$ -Achse Äquator.

Endflächen ( $0\ k\ 0$ )	040	080	0120	
Endflächen ( $0\ 0\ l$ )	002			
Prismen ( $0\ k\ l$ )	051	091	0131	0171

Die Indizierung der Interferenzflecken der Prismen  $0\ k\ l$  ist nicht ganz sicher, innerhalb der Fehlergrenzen wäre auch zulässig 041, 081, 0121, 0161.

Auf Grund vorstehender Schemata ergeben sich folgende Interferenzgesetzmässigkeiten:

$h\ 0\ 0$  tritt nur in 4., 8., 12., 16. Ordnung auf,

$0\ k\ 0$  tritt nur in 4., 8., 12., 16. Ordnung auf,

$0\ 0\ l$  tritt nur in 2. Ordnung auf,

$h\ k\ 0$  tritt nur auf, wenn  $\frac{h+k}{2}$  eine gerade Zahl ist,

$h\ 0\ l$  tritt nur auf, wenn  $h$  durch 4 teilbar ist,

$0\ k\ l$  tritt nur auf, wenn  $h, l$  gerade und  $k-1$  durch 4 teilbar oder

$0\ k\ l$  tritt nur auf, wenn  $k$  durch 4 teilbar.

## Modellmässige Deutung der experimentellen Ergebnisse.

Die Abmessungen des Elementarkörpers  $J_a = 19.7\ \text{\AA}$ ,  $J_b = 24.5\ \text{\AA}$  und die systematischen Auslöschungen auf dem WEISSENBERG-Diagramm:  $c$ -Achse, Äquator, finden eine zwanglose Erklärung durch eine Anordnung der Moleküle im Kristallgitter, deren Projektion auf die  $(0\ 0\ 1)$ -Ebene der Fig. 1 entspricht. Die Identitätsperiode  $J_c$  senkrecht zur  $(0\ 0\ 1)$ -Ebene misst nur  $3.95\ \text{\AA}$ , sie entspricht der Dicke des Anthrachinonmoleküls. In Richtung  $[0\ 0\ 1]$  folgen also die Anthrachinonmoleküle in identischer Lage aufeinander. Sie sind „aufgestapelt“. Eine ähnliche Feststellung konnte E. HERTEL<sup>1)</sup> vor kurzem am  $m$ -Dinitrobenzol machen. Auch hier sind die Moleküle in einer Richtung  $[0\ 0\ 1]$  in identischer Lage mit der Identitätsperiode  $J_c = 3.8\ \text{\AA}$  auf-

<sup>1)</sup> E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) 7, 188. 1930.

gestapelt. Auch die räumliche Anordnung der Moleküle im Elementarkörper werden wir uns ähnlich vorzustellen haben wie bei *m*-Dinitrobenzol. Das Auftreten der Interferenzen von (0 0 1) in nur geraden Ordnungen spricht dafür, dass sich in Höhe  $\frac{J_c}{2}$  über einem Netz der Fläche (0 0 1) ein gleich belastetes Netz von Molekülen in nichtidentischer Lage befindet. In dem niedrigen Elementarkörper sind die

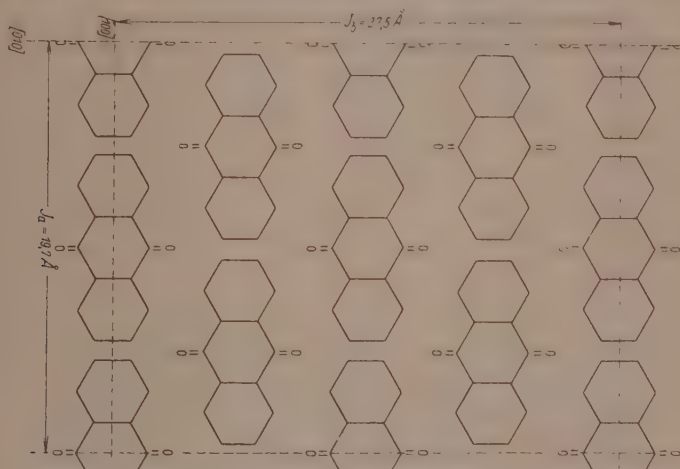


Fig. 1. Projektion des Modells vom Aufbau des Anthrachinons auf die Ebene (001).

parallel zur Basis gelagerten Anthrachinonmoleküle in verschiedenen Höhenlagen angeordnet. Das Gitter hat eine gewellte Struktur. Vom chemischen Standpunkt befriedigend ist, dass die Chinsauerstoffatome in der Nähe von Ringkohlenstoffatomen der nichtchinoiden Kerne benachbarter Anthrachinonmoleküle liegen. So findet Absättigung der Restaffinitätskräfte statt, die hier in gleicher Weise wirken wie bei den chinhydronartigen Molekülverbindungen der Chione mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren Derivaten<sup>1)</sup>.

#### Kristallstruktur von 2,7-Dinitroanthrachinon.

2,7-Dinitroanthrachinon [Schmp. 280° (zersetzt), spez. Gewicht 1.558, Mol.-Gew. 298, *N* gef. 9.4%, *N* ber. 9.4%] wurde uns von den I. G. Farbenfabriken A.-G., Werk Höchst, in liebenswürdiger

<sup>1)</sup> P. PFEIFFER, Lieb. Ann. **412**, 253. 1916.

Weise zur Verfügung gestellt. Da zwei Drehdiagramme um zwei aufeinander senkrecht stehende Achsen innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Identitätsperioden ergeben, die zugehörigen WEISSENBERG-Diagramme vollständig zur Deckung gebracht werden können, und die dritte Achse auf den beiden ersten senkrecht steht, müssen wir die Kristalle des 2,7-Dinitroanthrachinons dem quadratischen System zuordnen. Die Elementarkörperabmessungen sind:

$$J_a = J_b = 5.7 \text{ \AA}; J_c = 38.4 \text{ \AA}.$$

Der Elementarkörper enthält:

$$Z = \frac{5.7^2 \cdot 38.4 \cdot 1.56}{298 \cdot 1.65} = 3.96 \sim 4$$

Moleküle vom Formelgewicht  $C_{14}H_6N_2O_6$ .

Die Indizierung der WEISSENBERG-Diagramme nach der quadratischen Form:

$$\sin^2 \vartheta = 0.0182h^2 + 0.000402l^2$$

lässt mit Sicherheit nur die Interferenzgesetzmässigkeit erkennen: (0 0 1) tritt nur in geraden Ordnungen auf. Die Deutung dieser merkwürdigen Befunde stösst auf erhebliche Schwierigkeiten. In dem hohen, säulenförmigen Elementarkörper müssen vier langgestreckte Moleküle untergebracht werden. Zweifellos fällt die Längsrichtung der Dinitroanthrachinonmoleküle in die Richtung [0 0 1] mit der grossen Identitätsperiode 38.4 Å. Diese ist nun fast doppelt so gross als die Identitätsperiode 19.7 Å, die wir bei Anthrachinon gefunden, und in der wir zwei Moleküle der Länge nach untergebracht haben. Es wäre also möglich, dass die vier Dinitroanthrachinonmoleküle sich in Richtung [0 0 1] aneinanderreihen, so dass sie mit ihren Aussenkernen unmittelbar aneinanderstossen, die Nitrogruppen eines Moleküls müssten sich dann dem Kern des nächsten überlagern und umgekehrt. Diese Lagerung ist leicht verständlich, wenn zwei aufeinanderfolgende Moleküle bezüglich ihrer „Ringebenen“ senkrecht aufeinander stehen. Im Einklang hiermit steht die Zugehörigkeit zum quadratischen System und die Grösse  $J_a = 5.7 \text{ \AA}$ , die der Breite eines Dinitroanthrachinonmoleküls entsprechen kann, da die Breite eines Anthrachinonmoleküls nach unserer Ableitung gleich  $\frac{24.5}{4} = 6.1 \text{ \AA}$  ist.

Wenn wir auch der Ansicht sind, dass unsere Vorstellung einer Molekülkette, zustande gebracht durch Restaffinitätskräfte, die sich von Molekül zu Molekül zwischen Nitrogruppen und Ringkohlenstoff-

atomen absättigen. im Prinzip die Lagerung der Moleküle im Elementarkörper trifft, müssen wir doch betonen, dass es sich in Richtung  $[0\ 0\ 1]$  nicht um eine vierzählige Schraubenachse handeln kann, da die Basis  $(0\ 0\ 1)$  in allen geraden Ordnungen auftritt und nicht erst in vierter Ordnung.

### Kristallstruktur der Molekülverbindung 2, 7-Dinitroanthrachinon—Fluoren.

Die Molekülverbindung 2, 7-Dinitroanthrachinon—Fluoren kristallisiert aus Methylacetat in goldgelben Nadelchen [Schmp.  $217^\circ$  (zersetzt), spez. Gewicht 1.44], die die Komponenten im Molekularverhältnis 1:1 enthält ( $N$  gef. 6.3%,  $N$  ber. 6.0%). Die Kristalle gehören dem triklinen System an. Die Abmessungen des Elementarkörpers sind:

$$J_a = 8.2 \text{ \AA}, J_b = 7.4 \text{ \AA}, J_c = 19.0 \text{ \AA}, \alpha = 78^\circ, \beta = 82^\circ, \gamma = \text{etwa } 80^\circ.$$

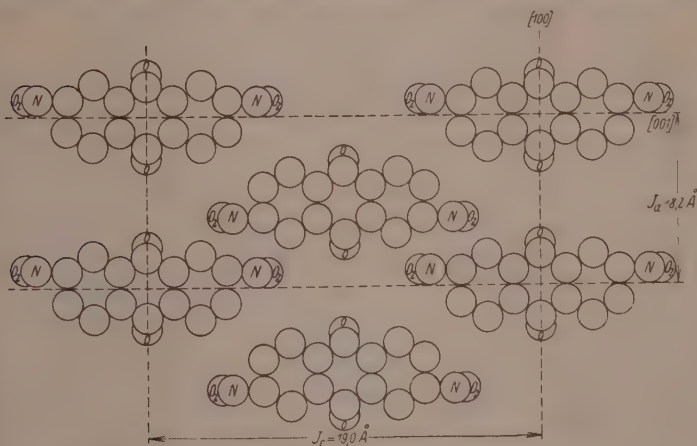


Fig. 2. Netzgitter der Dinitroanthrachinonmoleküle in dem Modell der Molekülverbindung mit Fluoren. Schnitt in einer Ebene parallel  $(0\ 1\ 0)$ .

Der Elementarkörper enthält je zwei Moleküle Dinitroanthrachinon und Fluoren. Die WEISSENBERG-Diagramme lassen keine systematischen Auslöschungen erkennen. Das Auftreten zweier so kurzer Identitätsperioden wie  $8.2 \text{ \AA}$  und  $7.4 \text{ \AA}$  schliesst das Vorliegen eines Gitters nach dreidimensionalen Abwechselungsprinzip aus.  $7.4 \text{ \AA}$  sehen wir an als den Abstand identischer Ringebenen.  $J_c = 19.0 \text{ \AA}$  entspricht fast der Hälfte des für  $J_c = 38.4 \text{ \AA}$  bei 2, 7-Dinitroanthra-



chinon gefundenen Wertes. Unter Verwertung der Fähigkeit des Dinitroanthrachinons mit Hilfe seiner Nitrogruppen Molekülketten zu bilden und seiner Neigung, chinhydronartige Molekülverbindungen einzugehen, gelangen wir zu folgender Vorstellung über den Gitterbau der Molekülverbindung. In der (010)-Ebene reihen sich Dinitroanthrachinonmoleküle so aneinander, dass unter möglichst günstiger Raumausnutzung jede Nitrogruppe gegen Ringkohlenstoffatome der benachbarten Moleküle abgesättigt werden. Die entstehende Anordnung zeigt Fig. 2. Dem Netzgitter der Dinitroanthrachinonmoleküle lagert sich im Abstand  $\frac{J_b}{2}$  ein Netz von Fluorenmolekülen über, die durch Restaffinitätskräfte der Chinonsauerstoffatome gebunden werden.

### Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, dass das dem rhombischen System angehörige Anthrachinon in einem nur 3.95 Å hohen Elementarkörper acht Moleküle enthält, die mit ihren Ringebenen parallel liegen und in verschiedenen Höhenlagen angeordnet sind.
2. Dagegen enthält das dem quadratischen System angehörige 2,7-Dinitroanthrachinon in einem 38.4 Å hohen Elementarkörper vier Moleküle, deren Ringebenen senkrecht aufeinander stehen müssen.
3. Die Molekülverbindung 2,7-Dinitroanthrachinon—Fluoren (1:1, triklin) besitzt einen Elementarkörper, dessen Dimensionen einen Gitterbau nach dreidimensionalem Abwechslungsprinzip ausschliessen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir herzlichst für die Besorgung der Röntgenröhren, die wir für die vorliegende Untersuchung benötigten.

# Über Atomreaktionen die mit Trägheit behaftet sind.

Von

H. v. Hartel und M. Polanyi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 30.)

Es ist bereits eine grosse Zahl von Reaktionen bekannt, bei denen freie Atome sich mit Molekülen in trägheitsloser Weise umsetzen. Die grundsätzliche Bedeutung dieses Befundes ist durch die LONDONSCHE Theorie der Aktivierungswärme hervorgetreten und lässt sich durch eine einfache Betrachtung der Valenzgesetze sehr allgemein verankern. Allerdings gelangt man auf diese Weise nicht zur Annahme völliger Trägheitslosigkeit, sondern nur zum Ergebnis, dass die Trägheit bei Atomreaktionen meist verhältnismässig gering (meist unter 15 kcal Aktivierungswärme entsprechend) ist.

Die vorliegende Untersuchung führt in das Gebiet der Umsetzungen von Natriumdampf mit organischen Halogenverbindungen ein und zeigt, dass es hier zahlreiche Reaktionen mit gesetzmässig abgestufter Reaktionsträgheit gibt. In diesen Reaktionen entsteht durch Abspaltung eines Halogenatoms das freie Radikal.

In verschiedenen vorangehenden Veröffentlichungen wurde auf die Feststellung Wert gelegt, dass es eine grosse Zahl von Umsetzungen gibt, bei denen freie Atome oder freie Radikale, die mit Molekülen zusammentreffen, sich mit diesen bei jedem Zusammenstoss umsetzen, falls nur die Reaktion exotherm ist. Auch im endothermen Sinne ist dann eine eigentliche Reaktionsträgheit nicht vorhanden, sondern es gilt lediglich eine Einschränkung der Ausbeute nach Massgabe der  $e$ -Potenz, die im Exponenten die Wärmetönung (durch  $RT$  dividiert) enthält. Die Reaktionen, die sich in diesem Sinne als trägheitslos erwiesen haben, sind die folgenden:

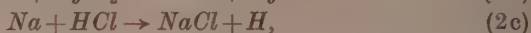
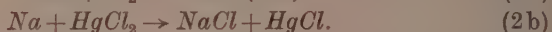
## 1. Die Reaktion



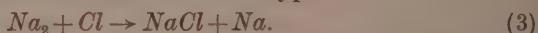
2. Drei Serien von Reaktionen zwischen Alkalimetallen ( $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ) und a) den Halogenen  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ; b) den Halogensalzen  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ , und c) den Halogenwasserstoffen  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ . In all diesen Re-

<sup>1)</sup> CHRISTIANSEN, HERZFELD und POLANYI (1919) auf Grund der Messungen von M. BODENSTEIN und S. C. LIND über die  $\text{BrH}$ -Bildung.

aktionen<sup>1)</sup> entsteht primär das Halogensalz ( $NaCl$ ,  $NaBr$ ,  $NaJ$ ,  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ ) und es wird als Rest ein Halogen- oder Wasserstoffatom, bzw. das nach Wegnahme eines Halogens übrigbleibende Radikal freigemacht, z. B.



3. Im Falle, dass ein Halogenatom freigesetzt wird, reagiert dieses mit  $Na_2$ - bzw.  $K_2$ -Molekülen unter Bildung eines Halogensalzmoleküls, wobei ein  $Na$ - oder  $K$ -Atom freigemacht wird. Damit haben wir eine zweite Serie trägheitsloser Reaktionen vom Typus



4. Im Falle, dass ein Radikal freigesetzt wird, setzt sich dieses mit dem Alkalidampf nochmals unter Bildung eines Halogensalzmoleküls um und der Rest wird freigesetzt, z. B.



Auch diese Serie von Reaktionen erwies sich, soweit dies bisher untersucht werden konnte, als trägheitslos.

5. Ähnlich wie Alkalimetalle verhalten sich auch  $Zn$ ,  $Cd$  und  $Mg$  in ihren Reaktionen mit  $Cl_2$ <sup>2)</sup>. Sie bilden ein Monochlorid unter Freimachung eines  $Cl$ -Atoms. Diese Serie trägheitsfreier Reaktionen folgt also dem Typus



Die grosse Zahl der beobachteten Fälle liess es als gerechtfertigt erscheinen, die Trägheitslosigkeit als typisches Verhalten von freien Atomen und Radikalen bei ihren Umsetzungen mit anderen Körpern zu betrachten.

Wenn wir nun in der vorliegenden Notiz eine Reihe von Fällen anführen, in denen freie Atome ein abweichendes Verhalten zeigen, indem sich bei ihren Reaktionen eine deutliche Reaktionsträgheit nachweisen lässt, so möchten wir damit die bisher angenommene Sonderstellung valenzmässig unabgesättigter Körper nicht aufheben.

Diese Sonderstellung lässt sich schon aus der Gültigkeit der allgemeinen Valenzregel in Verbindung mit den Lehren der spektro-

<sup>1)</sup> H. BEUTLER und M. POLANYI, Naturw. 13. 711. 1925. Z. physikal. Ch. (B) 1, 1. 1928. BOGDANDY, v. HARTEL, OOTUKA, POLANYI, SCHAY, Z. physikal. Ch. 1928 bis 1930, zum Teil im Druck. Auch die nachfolgend unter 3. und 4. beschriebenen Typen sind in diesen Arbeiten beschrieben. <sup>2)</sup> H. v. HARTEL und M. POLANYI, Trans. Farad. Soc. 24, 90. 1928.

skopischen Beobachtung ableiten: Die Bandenspektren liefern den Beweis, dass valenzmässig unabgesättigte Moleküle im isolierten Zustand durchaus stabil sind. Der Umstand, dass solche Gebilde „chemisch unbeständig“ sind, kann daher lediglich auf einem besonders hohen Reaktionsvermögen beruhen, zufolge dessen solche Moleküle, wenn sie im kondensierten Zustand beisammenliegen, momentan in gesättigte Formen übergehen.

Das durch die Valenzregel nachgewiesene Reaktionsvermögen der valenzmässig ungesättigten Körper bedeutet allerdings noch nicht, dass die Reaktion dieser Körper völlig trägheitslos verlaufen. Denn um bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck eine praktisch momentane (etwa in 1 Sekunde ablaufende) Reaktion zu gewährleisten, ist es nicht nötig, dass die Aktivierungswärme Null sei, sondern es genügt, wenn der Wert unterhalb von 15000 cal bleibt. Die Gültigkeit der Valenzregel besagt also bloss, dass für die Umsetzungen von Atomen oder Radikalen mit freien Valenzen miteinander oder mit abgesättigten Molekülen nur eine verhältnismässig kleine Aktivierungswärme aufzubringen ist.

In dieser Form lässt sich die Regel vom hohen Reaktionsvermögen von Atomen und Atomgruppen mit freien Valenzen auch theoretisch stützen. Die von F. LONDON begründete quantenmechanische Vorstellung chemischer Reaktionen<sup>1)</sup> erweist es als eine Forderung der Theorie, dass dieses Reaktionsvermögen im allgemeinen beträchtlich grösser sei, als dasjenige abgesättigter Moleküle untereinander. Die obere Abgrenzung der Aktivierungswärme freier Atome und Radikale mit etwa 15000 cal entspricht der von LONDON angenommenen Abschätzung der Aktivierungswärme solcher Reaktionen und auch aus den eingehenderen Erwägungen, die neuerdings ausgeführt wurden<sup>2)</sup>, ist zu ersehen, dass diese Grösse nur ausnahmsweise überschritten werden dürfte.

Die Reaktionsträgheit jener Umsetzungen freier Atome, über die wir hier zu berichten haben, sowie auch die ähnlichen Fälle, die andere Verfasser in letzter Zeit beobachtet haben, liegen innerhalb des so vorgezeichneten Rahmens. Es wird die Aufgabe weiterer Untersuchungen sein, die diesem zugrunde liegenden Gesetzmässigkeiten noch genauer zu erfassen.

<sup>1)</sup> F. LONDON, Z. Elektrochem. 35, 552. 1929, daselbst weitere Literatur.

<sup>2)</sup> H. EYRING und M. POLANYI, Naturw. 18, 914. 1930. Ausführliche Arbeit im Druck bei Z. physikal. Ch.

### Bisherige Beobachtungen über Reaktionsträgheit bei Atomreaktionen.

Es gibt bereits einige Anhaltspunkte in der Literatur für das Vorkommen mit Trägheit behafteter Reaktionen freier Atome. So hat A. TRIFONOFF<sup>1)</sup> aus dem Abfall der photochemischen Ausbeute der Chlor-Knallgasreaktion bei niedrigem Wasserstoffdruck den Schluss gezogen, dass von den Reaktionen



zumindest eine mit einer Trägheit behaftet ist, so dass bei normaler Temperatur nur etwa jeder tausendste Stoss zu einer Umsetzung führt. Die Mitteilung von TRIFONOFF leidet allerdings an dem Mangel, dass die Kettenlänge nicht gemessen, sondern für den Grenzwert höherer Wasserstoffdrucke zu der Anzahl von  $10^5$  angenommen wurde, die von M. BODENSTEIN<sup>2)</sup> bei etwa zehnmal grösseren Drucken gemessen worden ist. Ferner lässt die Arbeit die Frage offen, ob eine oder beide Reaktionen, und welche der beiden, mit Trägheit behaftet ist. Es erschien daher wünschenswert, den Tatbestand an Hand von Versuchen mit der chemisch induzierten Chlor-Knallgasreaktion nachzuprüfen und auszubauen. Die Versuche, deren Veröffentlichung bevorsteht (v. HARTEL) haben die Existenz einer Reaktionsträgheit in dem von TRIFONOFF angenommenen Ausmass bestätigt und zu erkennen gegeben, dass sie der Reaktion



zuzuschreiben ist. Die Aktivierungswärme dieser Reaktion liegt in der Nähe von 7000 cal<sup>3)</sup>.

Über weitere Fälle von Atomreaktionen, die mit Trägheit behaftet sind, haben kürzlich P. HARTECK und U. KOPSCH in einem Vortrag auf der Bunsengesellschaft berichtet<sup>4)</sup>. Sie fanden, dass Sauerstoffatome mit Wasserstoff oder Methan 100000mal zusammenstossen können, ohne zu reagieren; auch mit  $HCl$  und  $HCN$  war die Umsetzung unvollständig. Auch diese Reaktionsträgheit dürfte durch

<sup>1)</sup> TRIFONOFF, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 195. 1929. <sup>2)</sup> M. BODENSTEIN, Z. physikal. Ch. **85**, 329. 1913, sowie GÖHRING, Z. Elektrochem. **27**, 516. 1921. Vgl. auch G. KORNFELD und H. MÜLLER, Z. physikal. Ch. **117**, 242. 1925. <sup>3)</sup> J. FRANCK und E. RABINOWITSCH (Z. Elektrochem. **36**, 794. 1930) erblicken in dem Ausbleiben der Chlorknallgasreaktion bei völliger Trockenheit einen Beweis dafür, dass sowohl die Reaktion  $Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$  als auch die Reaktion  $Cl_2 + H \rightarrow HCl + Cl$  mit einer sehr erheblichen (etwa 25000 cal Aktivierungswärme entsprechenden) Trägheit behaftet sind. <sup>4)</sup> Z. Elektrochem. **36**, 714. 1930.



eine ziemlich kleine Aktivierungswärme verursacht sein. Das zeigt die von L. FARKAS, F. HABER und P. HARTECK<sup>5)</sup> beobachtete zündende Wirkung von atomarem Sauerstoff in einem explosivem Knallgasgemisch.

Schliesslich hat ebenfalls auf der letzten Tagung der Bunsengesellschaft A. FARKAS von der Reaktion



mitgeteilt, dass sie mit einer Aktivierungswärme von 4 bis 11 kcal behaftet ist<sup>1)</sup>. Auch hier liegt also eine mit Trägheit behaftete Atomreaktion vor, aber auch hier ist nur eine kleine Aktivierungswärme vorhanden.

### Reaktion der Alkalimetalldämpfe mit organischen Halogenverbindungen und Dicyan.

Bereits vor mehreren Jahren haben uns Versuche an hochverdünnten Flammen, bei denen an Stelle der Halogene Chloralkyle mit Natriumdampf zusammengebracht wurden, gelehrt, dass einige Reaktionen



mit einer nicht unerheblichen chemischen Trägheit behaftet sind. Aus solchen Versuchen war zu ersehen, dass die untersuchten organischen Chlorverbindungen bei 300 C jedenfalls mehr als 1000 Zusammenstösse brauchen, um zu reagieren. Weitere Versuche an hochverdünnten Flammen von Natrium mit Methyljodid zeigten auch bereits, dass diese Reaktionsträgheit nicht allen Halogenalkylen zukommt, denn hier trat die Niederschlagsbildung in genau derselben Weise ein, wie bei Halogenen und anderen Körpern, die sich momentan mit Natrium umsetzen.

Als wesentlicher Unterschied der Organohalogene gegenüber den früher untersuchten Halogenen und Halogenverbindungen verbleibt jedoch der Umstand, dass ihre hochverdünnten Flammen keine Luminescenz emittieren. Dies steht mit der angenommenen Reaktionsgleichung (6) im Einklang, da die Reaktion der Organohalogene ( $RHl$ ) mit  $Na$ ,



bestenfalls etwa 20 kcal freisetzt<sup>2)</sup>, also die zur Anregung von Natrium

<sup>1)</sup> L. FARKAS, F. HABER und P. HARTECK, Z. Elektrochem. **36**, 711. 1930.

<sup>2)</sup> Z. Elektrochem. **36**, 782. 1930.

<sup>3)</sup> Die Wärmetönungen werden später ausführlich besprochen.

nötigen 48 kcal nicht hergibt und eine Anregung der *D*-Linie durch Sekundärreaktionen etwa im Wege



oder



zwar nicht unmöglich wäre, aber auch kein Grund vorliegt, eine solche zu erwarten. Nun bringt aber das Fehlen einer Chemiluminescenz praktisch einen grossen Nachteil mit sich: Sie schränkt die Möglichkeit, die Geschwindigkeit der Reaktion nach der Methode der hochverdünnten Flamme zu bestimmen, weitgehend ein. Es ist bei nicht-leuchtenden Reaktionen schwer zu beurteilen, ob und in welchem Umfange die Reaktion im Gasraum verläuft; wenn eine starke Wandreaktion vorhanden ist, so wird die Messung der Gasreaktion überhaupt unmöglich. Von dieser Unsicherheit befreit uns die nachfolgend beschriebene Methode, die wir zur Untersuchung der Reaktionen von Natriumdampf mit halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen und einigen anderen Körpern verwendet haben. Dabei haben wir eine quantitative Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante vorerst nur für die einfachste homologe Reihe  $CH_3J$ ,  $CH_3Br$ ,  $CH_3Cl$  und  $CH_3F$  angestrebt und uns ansonsten damit begnügt, uns im ausgedehnten Felde des angeschnittenen Gebiets vorerst an einigen Beispielen über das typische Verhalten der verschiedenen Körperklassen qualitativ zu orientieren.

#### Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Apparatur, die bei der neuen Methode zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit verwendet wird, ist in der Hauptsache dieselbe, die früher zur Einleitung chemisch induzierter Reaktionen durch Einführung von Metaldampf verwendet worden ist<sup>1)</sup>. Eine Beschreibung derselben in der Form, wie sie für die vorliegenden Versuche ausgestaltet wurde, ist im Anhang gegeben.

Die Grundlage zur Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit bildet bei dieser Methode die Beobachtung des Natriumdampfes vor der Mündung der Düse (siehe Fig. 1), durch die der Natriumdampf durch den zirkulierenden Gasstrom (Trärgas) in den Reaktionsraum geblasen wird. Beleuchtet man diesen Reaktionsraum vor der Düse im verdunkelten Zimmer durch das Licht einer Natriumresonanzlampe, so

<sup>1)</sup> St. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. Elektrochem. **33**, 554. 1927.

macht sich dort schon beim Vorhandensein eines geringen Natriumpartialdruckes von etwa  $10^{-5}$  mm eine deutliche Absorption des Lampenlichtes bemerkbar. Der Natriumdampf wirft einen dunklen Schatten und man beobachtet ausserdem, wenn der Druck des Trägergases ( $H_2$  oder  $N_2$ ) nicht zu hoch ist, dass aus den äussersten, der Lichtquelle zugewandten Schichten ein Resonanzlicht in der Farbe der *D*-Linie ausgeht. Zur Beurteilung der Reaktionsgeschwindigkeit wird mit Hilfe des Schattens und der Resonanzerscheinungen, welche den Natriumdampf sichtbar machen, festgestellt, bis zu welcher Tiefe der Natriumdampf in den Reaktionsraum vordringt.

Die Eindringungstiefe des Natriumdampfes in den Reaktionsraum ist bei gegebenem Partialdruck des anderen Reaktionspartners  $p_{Hl}$  um so grösser, je langsamer sich die Reaktion vollzieht. Um diesen qualitativen Zusammenhang zu einer, wenn auch nur annähernden Bestimmungsmethode auszubauen, mussten zuerst die Strömungs- und Druckbedingungen, unter denen gearbeitet werden sollte, umgrenzt werden. Sie mussten so gewählt werden, dass eine einfache rechnerische Behandlung der Erscheinung möglich wird, was nur dann der Fall ist, wenn man den Einfluss der Strömung auf die Eindringungstiefe des Natriumdampfes in den Reaktionsraum möglichst ausschaltet, so dass sie sich lediglich unter Verwendung der Diffusionsgleichungen ableiten lässt. Es musste also das Produkt aus Druck  $\times$  Strömungsgeschwindigkeit = Strömungsmenge des Trägergases so eingestellt werden, dass diese gerade noch ausreichte, um eine erhebliche Diffusion des anderen Reaktionspartners in das Innere der Düse abzuwehren. Dann ist bereits in kleiner Entfernung vor der Düse die dort erheblich verlangsamte Strömung so gering, dass für den weiteren Transport des Natriumdampfes die Diffusion allein den Ausschlag gibt. Man erkennt das daran, dass der Natriumdampf sich von der Düsenmündung aus nach allen Richtungen gleichmässig in den Reaktionsraum ausbreitet, so dass die Form des mit Natriumdampf gefüllten Raumes — den wir hier als „Flamme“ bezeichnen wollen — etwa kugelförmig wird (Fig. 1), wogegen dieser Raum bei höheren Strömungsmengen eine spitze Gestalt annimmt (Fig. 2).

Als Unterlage zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit dient der quer zur Düsenmündung gemessene Durchmesser *D* der kugelförmigen Flamme, der durch Anvisieren an einem Zentimeterstab abgelesen wurde. Zur Ableitung des funktionellen Zusammenhangs zwischen dem Wert dieses Durchmessers und der Konstante

der Reaktionsgeschwindigkeit mögen die schematischen Fig. 3 bis 5 dienen. Sie deuten den Druckverlauf des Natriumdampfes und des anderen Reaktionspartners (der wegen seines Halogengehalts mit *HI* bezeichnet wird) längs einer senkrecht zur Düsenachse vor der Düsenmündung gezogenen geraden Linie, etwa der Geraden  $N-\cdots-N'$  in

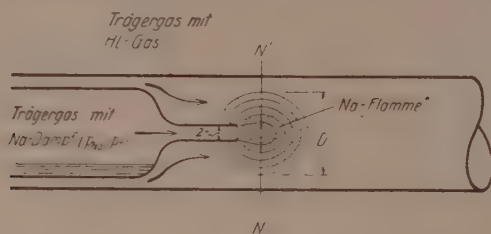


Fig. 1.

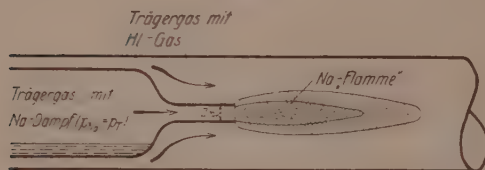


Fig. 2.

Fig. 1 und 2. Vor der Düse wird der Natriumdampf vom *HI*-Gas verzehrt. Der Raum, in dem noch genügend *Na*-Dampf vorhanden ist, um mit Resonanzlicht nachweisbar zu sein (*Na*-Flamme), ist bei richtig eingestellter geringer Strömung kugelförmig (Fig. 1), bei zu grosser Strömung spitz ausgezogen (Fig. 2).

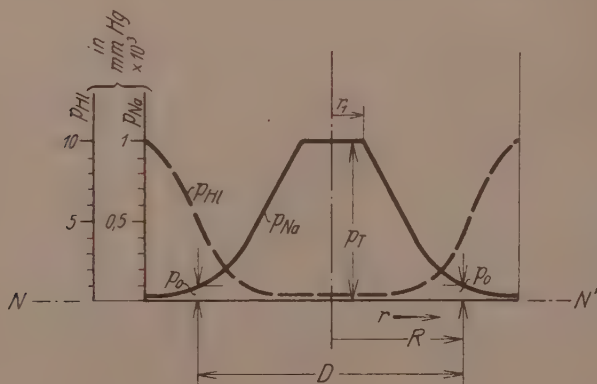


Fig. 3.

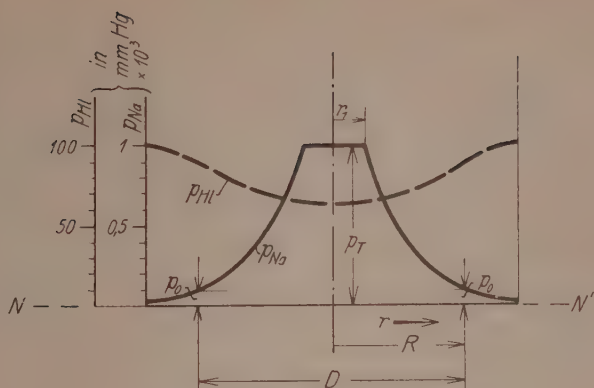


Fig. 4.

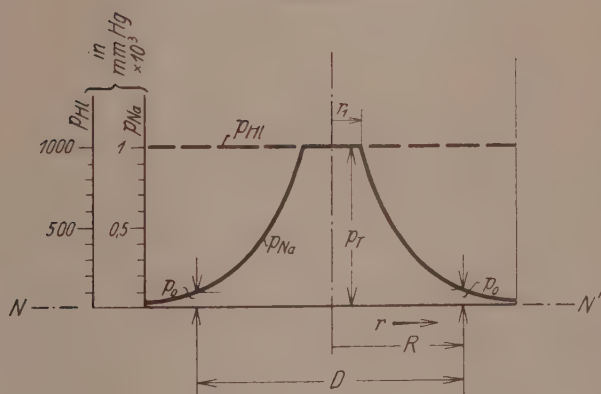


Fig. 5.

Fig. 3, 4 und 5. Schematische Darstellung des Druckverlaufs längs der Geraden  $N - \cdot - \cdot - \cdot - N'$  (siehe Fig. 1) bei verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten und auf gleiche Grösse eingestellten Flammendurchmesser. Fig. 3 kleine, Fig. 4 mittlere und Fig. 5 kleinste Reaktionsgeschwindigkeit. Vor der Düse ist in der Breite des Düsendurchmessers  $2r_1$  der Natriumdruck  $p_{Na}$  stets konstant und gleich dem Mündungsdruck  $p_T$  gesetzt. Als Flammengrenze gilt der Punkt, an dem  $p_{Na}$  unter die Schwelle der Nachweisbarkeit  $p_0$  abfällt<sup>1)</sup>. Der wesentliche Unterschied der drei Fälle liegt in der Höhe und Verteilung des HL-Druckes ( $p_{Hl}$ ). Mit fallender Reaktionsgeschwindigkeit steigt der zur Erzeugung des gleichen Flammendurchmessers  $D$  anzuwendende HL-Druck stark an und verteilt sich immer gleichmässiger über das Innere der Flamme.

<sup>1)</sup> Während der Wert von  $p_T$  mit der tatsächlich verwendeten Grössenordnung von  $10^{-3}$  mm in die Figur eingetragen ist, haben wir  $p_0$  etwa zehnmal zu gross dargestellt, da der wirkliche Schwellenwert ( $10^{-5}$  mm) im Massstab der Figur nicht sichtbar gemacht werden konnte.



Fig. 1, an. Sie sollen der Reihe nach die Verhältnisse bei extrem grosser, bei kleiner und schliesslich bei sehr kleiner Reaktionsgeschwindigkeit andeuten. Die Figuren sind für gleichen Flammendurchmesser  $D$  konstruiert, es wird also angenommen, dass der Partialdruck des Natriumdampfes in allen drei Fällen in der gleichen Entfernung  $\frac{D}{2}$  ( $= R$ ) auf jenen Grenzwert  $p_0$  abgefallen ist, unterhalb dessen die Anwesenheit von Natriumdampf durch das Resonanzlicht nicht mehr angezeigt wird. Für den unmittelbar vor der Düse befindlichen Raum ist zu beachten, dass der Natriumdampf in diesem durch die Strömung des Trägergases eingeführt wird, und dass er durch den ganzen Mündungsquerschnitt mit etwa dem gleichen Partialdruck  $p_{Na}$  austritt, mit dem sich das Trägergas über dem geheizten Natrium beladen hat. In den Figuren ist dies schematischerweise dadurch angedeutet, dass der  $Na$ -Druck beiderseits von der Mitte längs der Strecke  $M_2$  als konstant mit dem Werte  $p_{Na}=p_T$  eingezeichnet worden ist.

Bei sehr grossen Reaktionsgeschwindigkeiten (Fig. 3) ist die gegenseitige Eindringungstiefe, also der Bereich, in dem erhebliche Umsetzungen vor sich gehen, von der Grössenordnung der Diffusionsstrecke, die ein Natriumatom zu durchlaufen hat, um bei dem in der Reaktionszone vorhandenen Partialdruck von  $Hl$  einmal gegen eine  $Hl$ -Molekel zu stossen. Die demnach sehr schmale Reaktionszone bildet eine dünne Schicht, die etwa mit dem Flammenrand zusammenfällt. Innerhalb der von der Reaktionszone gebildeten Kugel ist das Trägergas praktisch frei von  $Hl$ , auf deren Aussenseite ist es praktisch  $Na$ -frei. Der Druckabfall der Komponenten ist somit beiderseits von dieser Schicht nahezu geradlinig<sup>1)</sup>.

Das zweite Beispiel (Fig. 4) zeigt den Verlauf einer langsamen Reaktion, bei der die Reaktionszone sich über das ganze Innere der Flamme erstreckt. Das ändert an dem Druckverlauf des  $Na$ -Dampfes nicht viel, bedingt jedoch eine völlige Durchdringung der Flamme mit dem in grossem Überschuss vorhandenem  $Hl$ -Gas, so dass  $p_{Hl}$  in ihrer Mitte nur um Weniges geringer ist, als ausserhalb der Flamme. Das dritte Beispiel (Fig. 5) zeigt den Idealfall langsamster Reaktionen, dessen Zutreffen wir vorläufig bei der Auswertung aller Ergebnisse vorausgesetzt haben. Hier ist die ganze Flamme gleichmässig von

<sup>1)</sup> Hier ist der Einfachheit halber von der kugelförmigen Ausbreitung des aus der Düse tretenden  $Na$ -Dampfes abgesehen worden.

*HI*-Gas erfüllt, weil bei dessen enormen Überschuss die durch die Umsetzung verursachte Senke unmerklich ist. Es ist also  $p_{HI} = \text{const}$  und der  $p_{Na}$  fällt daher, wenn man von der kugelförmigen Ausbreitung absieht, überall seinem jeweiligen Wert proportional, im ganzen also exponentiell ab.

Dass wir für die Auswertung unserer Versuche vorerst überall den in Fig. 5 dargestellten Grenzfall als gültig angenommen haben, lässt sich damit begründen, dass uns besonders die bisher unbekannten langsamen Reaktionen interessiert haben, und es daher zunächst nicht lohnend erschien, die viel schwierigere Auswertung unter Berücksichtigung des Druckabfalls von *HI* im Innern der Flamme, die bei schnelleren Reaktionen eigentlich nicht vernachlässigt werden darf, zu versuchen. Da ausserdem die Geschwindigkeitskonstanten einiger momentan verlaufenden Umsetzungen aus Versuchen mit hochverdünnten Flammen bekannt sind, so konnten wir diese in der neuen Anordnung vergleichsweise ausführen und dadurch eine Eichung und Korrektur der Methode für ihre etwas rohe Anwendung auf schnell verlaufende Reaktionen erreichen. Jedenfalls ist bei Anwendung unserer Auswertung, die  $p_{HI} = \text{const}$  zur Voraussetzung hat, auf schnelle Reaktionen stets im Auge zu behalten, dass sie hier zu niedrige Werte der Reaktionskonstante ergibt.

Für den Fall langsamer Reaktionen kann nun die Reaktionskonstante  $K$  auf folgende Weise berechnet werden, wenn der Partialdruck  $p_T$ , mit dem der Natriumdampf in den Reaktionsraum tritt (aus der Temperatur  $T$  des Natriums, über das das Trägergas streicht) bekannt und schliesslich die Grösse des Flammendurchmessers  $D = 2R$  gemessen ist. Man geht von der allgemeinen Gleichung

$$\frac{d^2 p_{Na}}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{dp_{Na}}{dr} - \frac{K \cdot p_{HI}}{\delta} \cdot p_{Na} = 0, \quad \frac{K \cdot p_{HI}}{\delta} = K_0 \quad (1)$$

aus ( $\delta$  = Diffusionskonstante des Natriumdampfes im Reaktionsgemisch), die unter Berücksichtigung der Grenzbedingung, dass  $p_{Na}$  im Unendlichen verschwindet, die allgemeine Lösung

$$p_{Na} = \frac{A}{r} \cdot e^{-\sqrt{K_0} \cdot r} \quad (2)$$

hat. Setzen wir für  $r = r_1$ ,  $p_{Na} = p_T$  und für  $r = R$ ,  $p_{Na} = p_0$  (siehe Unterschriften zu den Figuren), so wird

$$K_0 = \frac{\left( \ln \frac{p_T}{p_0} - \ln \frac{R}{r_1} \right)^2}{(R - r_1)^2} \quad (3)$$

Diese Berechnungsweise ist aber insofern ungenau, als sie die Annahme macht, dass in dem in Fortsetzung der Düse gelegenen zylindrischen Raumbeizirk vom Durchmesser  $2r_1$  der Natriumdampf überall den gleichen, mit dem Einstömungsdruck  $p_T$  übereinstimmenden Partialdruck hat. Das führt zur Annahme der in den Fig. 3 bis 5 sichtbaren Knickstellen des Natriumdruckes, die es in Wirklichkeit natürlich nicht geben kann. Daraus folgt aber eine erhebliche Unsicherheit der Länge  $r_1$ , die als Entfernung der Knickstelle von der Mittellinie definiert ist. Wir haben es daher, um der Willkür, die wir bei Einführung von  $r_1$  ausüben müssten, aus dem Wege zu gehen, vorgezogen, eine andere Näherung zu wählen, die zwar von vornherein weniger gut ist, aber den Vorteil hat, dass sie keine Festsetzung von  $r_1$  verlangt. Diese Näherung besteht in der Vernachlässigung der kugelförmigen Ausbreitung, der das zweite Glied in der Differentialgleichung (1) Rechnung trägt. Unter Vernachlässigung dieses Gliedes  $\left( \frac{2}{r} \cdot \frac{dp_{Na}}{dr} \right)$  erhält man die Lösung

$$p_{Na} = A \cdot e^{-\frac{1}{2} K_0 r}, \quad (4)$$

wo jetzt neben  $p_{Na}$   $p_0$  für  $r = R$ ,  $p_{Na} = p_T$  für  $r = 0$  zu setzen ist. Dann wird

$$K_0 = \left( \frac{\ln \frac{p_T}{p_0}}{R} \right)^2 \quad (5)$$

und

$$K = \left( \frac{\ln \frac{p_T}{p_0}}{R} \right)^2 \cdot \frac{\delta}{p_{H_2}}. \quad (6)$$

Wir haben für die Bestimmung von  $K$  diese einfachere Formel vorgezogen, nachdem wir uns überzeugt haben, dass die Ergebnisse, die sie aus unseren Versuchen liefert, nur wenig von jenen abweicht, die man aus Gleichung (3) erhält, wenn dort für  $r_1$  der plausibelste Wert, nämlich der Halbmesser der verwendeten Düse (0.25 cm) eingesetzt wird.

Zur Benutzung der Gleichung (6) zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist die Kenntnis der Diffusionskonstante  $\delta$  nötig, die dem Druck des Trägergases umgekehrt proportional ist und von der Temperatur abhängt.  $\delta$  wurde in besonderen Versuchen für Natriumdampf in Wasserstoff und Stickstoff für  $T = 360^\circ \text{C}$  bestimmt mit dem Ergebnis  $\delta_{H_2} = 4.2$  und  $\delta_{N_2} = 1.7$ . Die Zahlen sind auf Atmosphärendruck bezogen.

Die Einführung dieser Diffusionskonstanten zur Auswertung der Versuche geschieht unter der Voraussetzung, dass die reagierenden Gase in so geringer Konzentration vorhanden sind, dass sie die Diffusionsverhältnisse nicht beeinflussen. Die Rechtfertigung dieser Annahme ist hinsichtlich des Natriumdampfes ohne weiteres wegen seines stets verschwindend kleinen Partialdruckes gegeben. Auch der Partialdruck des anderen Reaktionspartners  $H_I$  kommt, wie man aus den Tabellen ersieht, meistens nicht auf eine Höhe, bei der er einen Einfluss auf die Diffusionskonstante haben kann. Wo die Verhältnisse, wie bei den Versuchen mit Methylechlorid, anders lagen — indem dieser Körper stets einen erheblichen, gelegentlich sogar überwiegenden Teil des Gasgemisches im Reaktionsraum ausmachte — wurde die Diffusionskonstante entsprechend so korrigiert, dass für das Verhältnis  $\delta_{N_2}/\delta_{CH_3Cl}$  der gas theoretisch aus den Molekulargewichten zu erwartende Wert von 1.1 eingesetzt wurde.

Über das Mass der Genauigkeit, mit der die Resultate reproduzierbar sind, wird man sich später an Hand der Tabellen einen Eindruck bilden können. Bevor wir auf diese übergehen, seien noch die Kontrollen erörtert, die man zur grundsätzlichen Sicherstellung der Methode anwenden kann. Eine Prüfung der Gleichung (6) erfolgte durch Variieren der Versuchsbedingungen in parallelen Kontrollversuchen. Als verschieden einstellbare Variablen enthält sie  $p_{Na}$ ,  $p_{H_I}$  und das hauptsächlich vom Druck des Trärgases abhängige  $\delta$ . So würde sich eine dreifache Kontrollmöglichkeit ergeben; diese kann jedoch praktisch nur in geringem Umfang ausgenutzt werden.

Was zunächst die letztgenannte Variable  $\delta$  anbelangt, so könnte sie nur durch starke Änderungen des Trärgasdruckes erheblich variiert werden, was systematische Fehler nach sich ziehen würde, weil die Reemission vom Resonanzlicht durch den Natriumdampf je nach dem Druck des Trärgases verschieden stark ist, somit die gemessenen Flammendurchmesser miteinander schwer vergleichbar werden. Auch die Abhängigkeit des Flammendurchmessers vom Natriumdampfdruck ist schwer zu prüfen, da  $p_{Na}$  in die Gleichung logarithmisch eingeht, sich also Änderungen seiner Grösse nur dann bemerkbar machen können, wenn sie mehrere Zehnerpotenzen betragen; steigert man aber den Natriumdampfdruck um das zehnfache oder hundertfache, so wächst der Umsatz in gleichem Mass und es übertönt dessen störende Wirkung (dicker Wandbelag) die zu erwartenden kleinen Effekte zum grossen Teil. So konnten denn auch einige Versuche mit





Gleichung (6) verlangt, annähernd proportional zu  $\sqrt{p_{III}}$  geht. Die bei Ableitung der Gleichung (6) erfolgte Vernachlässigung des Gliedes mit  $\frac{1}{r}$  zeigt sich allerdings darin, dass die Kurve nicht durch den Nullpunkt geht, sondern für  $p_{III}=0$  bei etwa  $D=6$  cm endet. Die Streuung der einzelnen Punkte rührt von der groben Art der Ablesung her.

### Die Reaktion von Natriumdampf mit Methylhalogenen.

Unsere Messungen an der homologen Folge von Reaktionen



konnten nicht durchweg quantitativ ausgewertet werden, weil es sich herausstellte, dass die Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit vom Methyljodid bis zum Methylfluorid etwa 7 Zehnerpotenzen umspannt und der Bereich der Versuchsbedingungen nicht entsprechend ausgedehnt werden konnte.

Bei dem ersten Glied der Reihe, der Reaktion  $Na + CH_3J$ , war die Reaktionsgeschwindigkeit so gross, dass wir genötigt waren, jene Fehler in Kauf zu nehmen, die bei zu grossen Reaktionsgeschwindigkeiten in unsere Ergebnisse eingehen und die zur Folge haben, dass die Reaktionsgeschwindigkeit zu klein herauskommt. Wir konnten uns damit beruhigen, dass die Diskrepanz im vorliegenden Falle doch nicht sehr gross sein dürfte, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante, die wir erhielten, dem Wert der gastheoretischen Stosszahl nahekam (siehe Tabelle 1). Der Fehler in unseren Ergebnissen besteht demnach wohl nur darin, dass der übernormale Stossquerschnitt der (gemäss den erwähnten Beobachtungen an hochverdünnten Flammen) für die Reaktion massgebend sein dürfte, nicht zum Ausdruck kommt. Eine gewisse Kontrolle und Bestätigung haben wir durch vergleichsweise ausgeführte Versuche mit  $Br_2$  beigebracht; es ergab sich (siehe Tabelle 1) für diesen bekanntermassen bei jedem Stoss mit  $Na$  reagierenden Körper praktisch derselbe Wert für die Geschwindigkeitskonstante, wie für Methyljodid.

Am anderen Ende der homologen Folge, nämlich beim Methylfluorid, war die Reaktionsgeschwindigkeit so langsam, dass wir sie

Tabelle 1. Zusammenstellung der Versuchsbedingungen, Reaktion von Natriumdampf mit den Gliedern der homologen Reihe

Versuchs-Nr.	Art der Halogenverbindung <i>HI</i>	Einströmungsdruck des <i>Na</i> -Dampfes in mm · 10 <sup>3</sup>	Temperatur des Reaktionsrohres in Grad C	Art des Trägergases	Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases in Mol/sec · 10 <sup>3</sup>	Durchströmende <i>HI</i> -Menge in Mol/sec · 10 <sup>3</sup>
1	<i>CH<sub>3</sub>I</i>	0.9	240	<i>H<sub>2</sub></i>	8500	15
2		0.9	240	<i>N<sub>2</sub></i>	4500	50
3	<i>CH<sub>3</sub>Br</i>	0.5	240	<i>H<sub>2</sub></i>	7500	260
4		0.5	240	<i>N<sub>2</sub></i>	3500	50
5		0.9	240	<i>N<sub>2</sub></i>	3400	36
6		1.0	240	<i>H<sub>2</sub></i>	8000	240
7		0.8	240	<i>N<sub>2</sub></i>	4000	64
8	<i>CH<sub>3</sub>Cl</i>	0.9	260	<i>H<sub>2</sub></i>	7800	10000
9		0.9	260	<i>N<sub>2</sub></i>	5000	1500
10		0.7	260	<i>N<sub>2</sub></i>	3000	900
11		0.7	260	<i>H<sub>2</sub></i>	9500	11000
12		1.0	260	<i>N<sub>2</sub></i>	7000	2500
13	<i>Br<sub>2</sub></i>	2.0	260	<i>H<sub>2</sub></i>	3000	10
14		1.0	260	<i>N<sub>2</sub></i>	2500	5
15		1.0	260	<i>H<sub>2</sub></i>	6000	12

nicht messen, sondern nur einen unteren Grenzwert der Geschwindigkeitskonstante bestimmen konnten. Wir kommen hierauf noch zurück, nachdem wir die Messungen an den mittleren Gliedern, Methylbromid und Methylchlorid, besprochen haben werden.

Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, beträgt die mittlere Anzahl von Stößen zwischen *Na* und Methylbromid, die zur Umsetzung nötig ist, bei 240° etwa 25. Für Methylchlorid beträgt diese Zahl bei der-

1) Bei Berechnung der Geschwindigkeitskonstante *K* nach Gleichung (6) ist bei Einsetzung der Werte für  $R \left( = \frac{D}{2} \right)$ ,  $\delta$  und  $p_{HI}$  in den Einheiten der Tabelle

der Ausdruck  $\frac{\left( \ln \frac{p_T}{p_0} \right)^2 \cdot \delta}{R^2 \cdot p_{HI}}$  noch mit  $\frac{0.75}{760} \cdot \frac{1}{22.400} \cdot \frac{273}{T}$  zu multiplizieren, um auf Mol/sec bei 1 Bar zu kommen. Eine nicht unerhebliche Unsicherheit tritt in die Umrechnung der Geschwindigkeitskonstanten auf Stossausbeuten durch den Umstand ein, dass die Stosszahl, auf die man die Ausbeute zu beziehen hätte, nur der Grössenordnung nach bekannt ist. Die aus der inneren Reibung berechneten Molekülquerschnitte der untersuchten Substanzen liegen bei 0° C zwischen 2 bis  $5 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>. Die theoretische Beziehung unserer Stosszahl zu dieser Art Querschnitte ist aber viel zu lose, als dass man mit ihnen im einzelnen rechnen

schwindigkeitskonstanten und mittleren Stosszahlen der Reaktion  $J$  bis  $CH_3Cl$  sowie der zum Vergleich dienenden Reaktion  $Na + Br_2$ .

sam- t- ek im rak- trohr mm	Hieraus:		Diffusions- koeffizient von Na im Gas- gemisch	Quadrat des Halb- messers der Flamme $\left(\frac{D}{2}\right)^2$	Reaktions- geschwindig- keitskonst. $K$ in Mol sec bei 1 Bar $\cdot 10^{12}$	Mittlere Stosszahl für 1 Um- setzung <sup>1)</sup>	Akti- vierungs- wärme, berechnet aus d. Stoss- ausbeute (Mittelwert)
	Druck des Träger- gases in mm	Druck der Halogen- verbind. in mm					
1.7	1.7	0.003	1370	1	200000	1.5	300
1.5	1.5	0.0016	630	1	170000	1.7	
1.4	1.4	0.052	1670	1	11000	27	3200
1.5	1.5	0.021	630	1	10000	30	
1.7	1.7	0.018	555	1	14000	22	
1.6	1.6	0.045	1460	1	15000	20	
1.9	1.9	0.030	497	0.5	14000	22	
3.9	1.7	2.2	265	1	58	5200	8800
5.0	3.3	1.7	190	1	54	5600	
5.0	4.6	1.4	160	1	55	5500	
3.8	1.8	2.0	310	1	70	4300	
3.6	2.6	1.0	284	2.2	60	4300	
1.5	1.5	0.005	1650	0.7	290000	1.0	—
1.4	1.4	0.002	715	0.5	330000	0.9	
1.5	1.5	0.003	1650	1	260000	1.1	

selben Temperatur im Mittel etwa 5000. Aus diesen Stossausbeuten würde sich nach der ARRHENIUS-TRAUTZschen Formel<sup>2)</sup>

$$\alpha = e^{-\frac{Q}{RT}}$$

(in der  $\alpha$  das Reziproke der obigen Stosszahl bedeutet) für Methylbromid eine Aktivierungswärme von 3200 cal, für Methylchlorid eine solche von 8800 cal ergeben.

dürfte, so dass wir durchweg einen mittleren Wert von  $3.5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$  angenommen haben. Unter Berücksichtigung der Grössenordnung des SUTHERLANDschen Faktors, der für die Umrechnung auf die Versuchstemperatur etwa 1.4 betrug, ist schliesslich der Querschnitt zu  $2.5 \cdot 10^{-15}$  eingesetzt worden. Dass dieses summarische Vorgehen unbefriedigend ist, liegt auf der Hand, eine Präzisierung der Stosszahlrechnung kann aber nur erfolgen, wenn die Mechanik des Umsetzungsvorganges näher bekannt sein wird. — Vermerkt sei nochmals, dass bei allen Rechnungen mit Gleichung (6)  $p_0 = 10^{-5} \text{ mm}$  angenommen wurde.

<sup>2)</sup> Die Erkenntnis, dass bei Gasreaktionen der ARRHENIUSsche Faktor  $e^{-\frac{Q}{RT}}$  mit der gastheoretisch berechneten Stosszahl zu multiplizieren ist, um die Geschwindigkeitskonstante bimolekularer Reaktion zu ergeben, stammt von F. TRAUTZ (Ber. Heidelberg. Akad. (A) 1915, 2. Abh.).

Die Grösse der Aktivierungswärme kann auf unabhängige Weise nochmals bestimmt werden durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Diese wurde anschliessend an mehrere der in Tabelle 1 verzeichneten Versuche ausgeführt. Hierzu wurde eine Erhitzung des Reaktionsraumes (ohne Beeinflussung der Natriumtemperatur) bis auf  $500^\circ$  vorgenommen. Bei Methylbromid blieb die Erhitzung ohne merklichen Einfluss auf die Ausdehnung der Flamme. Eine Betrachtung der Gleichung (6) zeigt jedoch, dass dies nicht etwa Konstanz der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutet, denn bei gleichbleibendem Zustrom von Trägergas und  $Hl$  ändert eine Erhöhung der Temperatur sowohl die Diffusionskonstante als auch den Partialdruck der Halogenverbindung  $p_{Hl}$ . Es nimmt  $p$  umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur, also im Verhältnis  $\frac{513}{773} = 0.66$  ab, wobei einerseits eine Abnahme von  $p_{Hl}$  im gleichen Verhältnis eintritt, und anderseits die Diffusionskonstante im Verhältnis  $\left(\frac{773}{513}\right)^{1/2}$  anwächst, so dass schliesslich (bei Konstanz des Flammendurchmessers) die Reaktionsgeschwindigkeit um das  $\left(\frac{773}{513}\right)^2 = 2.3$ fache grösser herauskommt. Dieser Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt gemäss Gleichung (6) eine Aktivierungswärme von etwa 3000 cal, was in guter Übereinstimmung mit der zuerst aus dem Absolutwert der Reaktionsgeschwindigkeit (bei  $240^\circ$ ) gewonnenen Zahl steht.

Bei Überhitzung der Methylchloridflammen zeigte sich eine deutliche Verkleinerung des Flammendurchmessers, so dass zur Einstellung des gleichen Flammendurchmessers, wie bei den tiefen Temperaturen, der Partialdruck  $p_{Hl}$  entsprechend gesteigert werden musste. Dieser Effekt wurde systematisch untersucht durch Vornahme von Überhitzungen, deren Ergebnisse sämtlich in Tabelle 2 verzeichnet sind. In dieser Tabelle sind die Werte der Aktivierungswärme angegeben, die man bei der Überhitzung erhält, einerseits aus der Verminderung des Flammendurchmessers, wenn die Einstellung des Versuchs unverändert blieb (also Druck und Zustrom zum Reaktionsrohr konstant waren) und anderseits aus der Veränderung von  $p_{Hl}$ , die man eintreten lassen musste, um den gleichen Flammendurchmesser wie bei den tiefen Temperaturen festzuhalten. Die Gleichung, die durch logarithmische Differenzierung von Gleichung (6) und Einsetzen in die ARRHENIUSsche Formel entsteht,

$$q = \frac{RT^2}{dT} \left( d \ln \delta - 2 d \ln \frac{D}{2} - d \ln p_{HI} \right), \quad (7)$$

umfasst beide Alternativen; aus ihr wurden die in der letzten Spalte angegebenen Aktivierungswärmen berechnet. Man erhält im Mittel 7500 cal in ausreichender Übereinstimmung mit dem aus der Stossausbeute gewonnenen Wert.

Tabelle 2. Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{Na} + \text{CH}_3\text{Cl}$  und daraus berechnete Aktivierungswärme.

Ver- suchs- Nr.	Absolute Tempera- tur des Reaktions- rohres	Gesamt- druck in mm	Diffu- sions- konstante $\delta$	Halb- messer der Flamme $D$ 2	Druck der Halogen- verbind. $p_{HI}$	Akti- vierungs- wärme wurde berechnet aus	Akti- vierungs- wärme
47a	520	3.8	850	1.0	2.5	a u. b	7650
b	770		1500	0.5	1.7		
50a	500	2.6	750	1.25	1.8	a u. b	6700
b	620		1040	0.85	1.45	b u. c	9700
c	760		1400	0.5	1.18	a bis c	8200
51a	500	3.6	360	1.7	1.0	a u. b	6500
b	760		680	1.7	0.20		
52a	510	4.3	310	1.5	2.5	a u. e	6200
b	615		410	1.2	2.05	b u. c	6200
c	650		455	1.0	1.95	c u. d	8000
d	675		485	0.90	1.80	d u. e	8800
e	760		570	0.7	1.68	a bis e	7300
a	510	5.6	650	1.3	0.80	a u. b	5800
53b	610		850	1.3	0.44	b u. c	8500
c	760		1200	1.3	0.15	a bis c	7200
a	510	6.3	200	0.5	2.0	a u. b	9000
48b	760		360	0.8	1.4		
a	510	7.1	200	0.8	5.8	a u. b	7500
49b	760		360	0.8	2.0		

Mittelwert: 7500

Beim Methylfluorid haben wir uns vergeblich bemüht, eine richtige „kugelförmige“ Natriumflamme zustande zu bringen. Selbst wenn man die Diffusion des Natriumdampfes maximal erschwerte, indem man das Trärglas mit nahezu Atmosphärendruck anwendete, gelang es nicht, durch Zumischung von Methylfluorid den Natrium-



dampf von der Erreichung der Wand abzuhalten, selbst dann nicht, wenn die Temperatur bis auf  $500^\circ$  gesteigert wurde. Nachdem die Versuche ausserdem gezeigt haben, dass das Methylfluorid sich an der Wand mit erheblicher Geschwindigkeit mit  $\text{Na}$ -Dampf umsetzt, so ist die Aussicht zu einer Bestimmung der Gasreaktion  $\text{CH}_3\text{F} + \text{Na}$  zu gelangen, derart unbestimmt, dass wir uns zunächst mit der Feststellung einer oberen Grenze für die Geschwindigkeitskonstante zufrieden geben mussten.

Zu dieser Bestimmung des oberen Grenzwertes kann man die Daten des folgenden Versuchs zugrunde legen. In einem mit Natriumdampf beladenen Stickstoffstrom von einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm pro Sekunde zeigte sich, wenn dem Stickstoff ein Partialdruck von 10 mm Methylfluorid beigemischt war, über eine Strecke von 10 cm keine merkliche Abnahme des Natriumgehalts. Dabei wäre ein Abfall des Natriumdruckes auf den zehnten Teil seines Ausgangswertes bereits nachweisbar gewesen. Demnach ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für  $\text{CH}_3\text{F} + \text{Na}$  in den Einheiten der Tabellen kleiner als  $10^{-14}$ , und die mittlere Anzahl von Stössen, die zur Umsetzung führen, somit grösser als  $10^7$ . Für die Aktivierungswärme erhält man eine untere Grenze, die sich aus dem Umstand, dass der Versuch auch bei der höchsten verwendeten Temperatur von  $500^\circ$  nicht anders als oben beschrieben verlief, zu 25000 cal ergibt.

Einen zusammenfassenden Überblick über das vorläufige Bild, das uns die bisherigen Versuche über die homologe Reaktionsfolge  $\text{Na} + \text{CH}_3\text{J}$  bis  $\text{Na} + \text{CH}_3\text{F}$  geben, ist in der Tabelle 3 mitgeteilt.

Tabelle 3. Zusammenstellung der mittleren Stosszahlen und Aktivierungswärmen bei den Reaktionen der homologen Folge  $\text{CH}_3\text{J}$  bis  $\text{CH}_3\text{F}$  mit Natrium.

Art der Halogenverbindung $\text{Hl}$	Mittlere Stosszahl bei $240^\circ$	Aktivierungswärme
$\text{CH}_3\text{J}$	$< 2$	—
$\text{CH}_3\text{Br}$	25	3200
$\text{CH}_3\text{Cl}$	5000	8800
$\text{CH}_3\text{F}$	$> 10^7$	$> 25000$

### Theoretische Bemerkungen.

Es liegt zunächst nahe danach zu fragen, ob die Folge der Reaktionsgeschwindigkeiten, die wir in unseren Versuchen gefunden haben, sich auch sonst in der organischen Chemie in einer entsprechenden Abstufung des Reaktionsvermögens der Methylhalogene wiederfindet.

Hier muss man zunächst bedenken, dass die Reaktionsgeschwindigkeiten, die wir in unseren Versuchen erfasst haben, trotz ihrer sich über 7 Zehnerpotenzen erstreckenden Spanne doch noch in ihrer Gänze unter die fast momentan eintretenden Reaktionen zu zählen ist. Nur das letzte Glied der Reihe,  $Na + CH_3F$ , kommt in ihrer Aktivierungswärme von 25000 cal in einen Bereich der Reaktionsgeschwindigkeiten, der bei gewöhnlicher Temperatur bequem verfolgbar wäre, aber auch diese würde bei der erhöhten Temperatur, die zur Erzeugung von Natriumdampf nötig ist, bereits momentan ablaufen.

Bei einem Vergleich unserer Beobachtungen mit den Erfahrungen der organischen Chemie kann es sich also nicht um eine quantitative Nebeneinanderstellung handeln. Soweit man nämlich durch organisch-chemische Methoden sich einen quantitativen Begriff von dem Reaktionsvermögen irgendwelcher Körper gebildet hat, so geschah das immer im Wege von Umsetzungen, die sehr viel langsamer ablaufen, als die unseren. Der Vergleich kann also nur den Sinn haben, festzustellen, wie weit die Ursachen, welche die Reaktionsträgheit bei unseren schnell verlaufenden Elementarvorgängen



bedingen, auch in den langsamen und wahrscheinlich komplizierten Umsetzungen der Methylhalogene, wie es die Halogenabspaltung bzw. die Verseifung, die GRIGNARDSche Reaktion, die FITTIGSche Synthese usw. sind, auf die Geschwindigkeit mitbestimmend wirken.

Die Antwort auf die so gestellte Frage fällt, soweit wir uns hierüber ein Urteil bilden konnten, im positiven Sinne aus: Sofern über die Geschwindigkeiten Erfahrungen vorliegen, ist ein Anstieg in der homologen Folge von Fluor zu Jod augenfällig. Als systematisch studiertes Beispiel, das diese Abstufung aufweist, sei die Umsetzung mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung genannt. Für die FITTIGSche Synthese ist es bekannt, dass sie bei den Jod- und Bromsubstituenten glatter verläuft, als bei den Chlor- und Fluorverbindungen. Auch die An-

lagerung von Methylhalogenen am tertiären Amin geht bei Methyljodid viel leichter vor sich, als am anderen Ende der homologen Reihe<sup>1)</sup>.

Wenn wir also in der Folge einige theoretische Grundlagen zur Erklärung unseres Befundes finden werden, so wird man diese auch für das in der organischen Chemie ersichtliche Verhalten der untersuchten Halogenverbindungen als mitbestimmend anzusehen haben.

Nach der Theorie von F. LONDON<sup>2)</sup> vollzieht sich eine Reaktion eines freien Atoms mit einem Molekül in der Weise, dass sich die drei Bestandteile vorzugsweise in einer geraden Reihe begegnen, wobei das in der Mitte stehende  $X$  sich von  $Z$  ablöst und an  $Y$  anschliesst



Das freie Atom stösst also nicht etwa seitlich auf die angegriffene Bindung, sondern es kommt an die der Bindung abgekehrten Seite des abzulösenden Bestandteils heran. Den Übergangszustand zwischen den chemischen Ausgangs- und Endprodukten hat man sich also z. B. bei  $Na + JCH_3 \rightarrow NaJ + CH_3$  so vorzustellen, dass das Jodatom auf einer geraden Linie mitten zwischen das Natriumatom und das Methylradikal zu stehen kommt. Die Aktivierungswärme bestimmt sich durch den Energiegehalt, den dieser Übergangszustand  $Na-J-CH_3$  (von dem Ausgangs- bzw. Endzustand als Energienullpunkt ab gerechnet) besitzt.

Wie die Arbeit von F. LONDON und deren weiterer Ausbau durch H. EYRING und den einen von uns<sup>3)</sup> gezeigt hat, hängt dieser Energiewert von drei Faktoren ab:

1. Von der Bindungsenergie (Valenzenergie) der schwächeren der beiden Bindungen, die aufgelöst bzw. geschlossen wird. Dieser Anteil der Aktivierungsenergie hat zur oberen Grenze den siebenten Teil der betreffenden Bindungsenergie,

2. Der Energiewert des Übergangszustands hängt auch von der Valenzwirkung zwischen den beiden aussenstehenden Anteilen des Übergangszustands, also in unserem Falle von der Valenzwirkung zwischen Natrium und  $CH_3$  ab. Als obere Grenze für diesen zweiten Anteil der Aktivierungswärme gilt der Betrag der Bindungs-

<sup>1)</sup> Nach H. FREUNDLICH und R. BARTELS (Z. physikal. Ch. 101, 177. 1921) findet man bei einer Anzahl komplexer Halogenverbindungen eine starke Zunahme der Umlagerungsgeschwindigkeit in der homologen Reihe  $Cl \rightarrow Br \rightarrow J$ .

<sup>2)</sup> F. LONDON, loc. cit., S. 99.      <sup>3)</sup> Loc. cit., S. 99.

energie eines  $NaCH_3$ -Moleküls, in dem der Abstand zwischen  $Na$  und  $CH_3$  auf die Distanz verlängert ist, welche diese beiden Bestandteile in dem Übergangszustand voneinander trennt.

3. Schliesslich kommt als negatives Glied zu den unter 1. und 2. genannten die Grösse hinzu, die es bewirkt, dass die Aktivierungswärme kleiner, und zwar oft viel kleiner ausfällt, als es die vorhin angegebenen oberen Grenzen zulassen würden: Diese Grösse ist die bei LONDON als „COULOMBScher Anteil“ der Bindungsenergie bezeichnete Grösse. Diese Energie ist in ihrer Abhängigkeit von den Kernabständen bisher nur für den Fall eines Paares zweier  $H$ -Atome von HEITLER und LONDON<sup>1)</sup> bzw. SUGIURA<sup>2)</sup> näherungsweise berechnet worden. Es ist anzunehmen, dass ihr Wert um so grösser wird, je stärker die Polarisierbarkeit der Bestandteile, insbesondere des in der Mitte der Übergangskonfiguration stehenden Atoms (also in unserem Falle von  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  bzw.  $J$ ) ist.

Alle drei Faktoren, von denen die Aktivierungswärme hiermit abhängt, verschieben sich in der homologen Reihe  $CH_3J$  bis  $CH_3F$  in dem Sinne, dass die Aktivierungswärme zunimmt. Die oberen Grenzen wären für den ersten Anteil — wenn man die Bindungswärmen für  $C-F$ ,  $C-Cl$ ,  $C-Br$ ,  $C-J$  der Reihe nach zu 126, 73, 59, 44 kcal annimmt — gleich dem  $\left(1 - \frac{V^3}{2}\right)$ -fachen dieser Werte: 17, 10, 8, bzw. 6 kcal<sup>3)</sup>. Die oberen Grenzen für den zweiten, von der Wechselwirkung zwischen  $Na$  und  $CH_3$  herrührenden Anteil der Aktivierungsenergie lassen sich zahlenmässig nicht verfolgen, vor allem deshalb nicht, weil die Abhängigkeit der Valenzenergie von dem Kernabstand  $Na-C$  im Natriummethylmolekül unbekannt ist. Augenfällig ist es jedoch, dass auch dieser Anteil in der Reihe von Methyljodid zu Methylfluorid erheblich zunehmen muss, weil die Distanz, auf die die beiden aussenstehenden Bestandteile  $Na$  und  $CH_3$  in der Übergangskonfiguration einander nahe kommen, erheblich abnimmt, wenn man für das mittelständige Atom der Reihe nach  $J$ ,  $Br$ ,  $Cl$ ,  $F$  einsetzt. Der Abstand dürfte dabei schätzungsweise von etwa 6 Å auf etwa 4 Å abfallen<sup>4)</sup>. Schliesslich

<sup>1)</sup> HEITLER und LONDON, Z. Physik 44, 455. 1927.    <sup>2)</sup> SUGIURA, Z. Physik 45, 484. 1927.    <sup>3)</sup> Setzt man an Stelle der hier verwendeten Bindungswärmen die oberen Grenzwerte ein, die sich aus den Erwägungen auf S. 129 ergeben, so erhöhen sich die oberen Grenzen für die Aktivierungswärmen um 1 kcal.

<sup>4)</sup> Die Ionenabstände  $NaJ$ ,  $NaBr$ ,  $NaCl$ ,  $NaF$  sind in den Gittern dieser Körper der Reihe nach 3·3, 3·0, 2·8, 2·3 Å; die Atomabstände  $CJ$ ,  $CBr$ ,  $CCl$  und  $CF$  er-

dürfte auch die Grösse der COULOMBSchen Glieder und dadurch die durch sie verursachte Verminderung der Aktivierungswärme entsprechend der in der Reihe  $J_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$ ,  $F_2$  abnehmenden Molekularrefraktion<sup>1)</sup> an Bedeutung abnehmen und damit die Aktivierungswärme dem nach 1. und 2. vorgezeichneten oberen Grenzwert näher bringen.

In quantitativer Hinsicht können wir uns gemäss den Versuchsergebnissen über das Zusammenwirken der drei Faktoren der Aktivierungsenergie etwa folgende Vorstellung machen. Am Anfang der homologen Reihe, also bei Methyljodid dürfte infolge des sehr grossen Abstands, der die Na- und C-Atome in der Übergangskonfiguration voneinander trennt, die Aktivierungswärme zweiter Art überhaupt wegfallen. Die Aktivierungswärme erster Art, die hier den (in der Reihe kleinsten) Wert von 6.5 kcal bedingen könnte, wird durch die hier (in der Reihe stärkste) Polarisierbarkeit des Zentralatoms überkompensiert, so dass keine Aktivierungswärme übrigbleibt. An dem anderen Ende der Reihe — bei Methylfluorid — reicht die Aktivierungswärme erster Art, die höchstens 17 kcal bedingen könnte, nicht aus, um auch nur den von uns bestimmten unteren Grenzwert der Aktivierungsenergie von 25 kcal zu erklären. Es muss die Aktivierungswärme zweiter Art als wesentlicher Bestandteil hinzukommen. Man sieht auch (etwa durch Vergleich mit dem durchgerechneten Fall der Reaktion dreier H-Atome), dass die COULOMBSchen Glieder klein sein müssen, wenn sie von der Summe beider Arten von Aktivierungswärmen einen so erheblichen Betrag übriglassen.

geben sich aus Gasinterferenzen und Gittermessungen (vgl. die Zusammenstellung bei K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 15. Leipzig 1930) zu 2.5, 2.2, 1.9 und 1.6 Å (extrapolierter Wert). Die Summe dieser Abstände wären der Reihe nach 5.8, 5.2, 4.7, 3.9 Å. — Anmerkung bei der Korrektur: Die inzwischen erschienenen Ausführungen von J. FRANCK und E. RABINOWITSCH (Z. Elektrochem. **36**, 794, 1930), die zwar gemäss F. LONDON (loc. cit.) und M. POLANYI (Z. Elektrochem. **35**, 561, 1929) die Herleitung der Aktivierungswärme aus der Ungleichheit der intramolekularen und intermolekularen Abstände übernimmt, jedoch die chemische Umsetzung im Anschluss an VILLARS (Physic. Rev. **34**, 1063, 1929) und (im Gegensatz zu der hier vertretenen Auffassung) als nicht-adiabatischen Vorgang ansehen, sollen in der demnächst erscheinenden Arbeit von POLANYI und EYRING berücksichtigt werden.

<sup>1)</sup> Die „Oktettrefraktionen“ von  $CJ$ ,  $CBr$ ,  $CCl$ ,  $CF$  sind der Reihe nach (FAJANS und KNORR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **59**, 256, 1926) 14.5, 9.5, 6.6, 1.6.



Die Reaktion von Natriumdampf mit  $(CN)_2$  und den Cyanhalogenen.

In einer Folge von Bemühungen, die in den vergangenen Jahren oft wiederholt wurden, um die Serie der hochverdünnten Halogenflammen durch Hinzufügung von Dicyanflammen zu ergänzen, zeigte sich immer wieder, dass sich das Dicyan völlig verschieden von den Halogenen verhält. Die Reaktionsgeschwindigkeit erwies sich als viel geringer als bei diesen. Zugleich aber zeigte sich auch die Niederschlagsverteilung, aus der man diese Geschwindigkeit zu bestimmen versuchte, als schlecht reproduzierbar und trug auch sonst in ihrer Beeinflussbarkeit durch Rauigkeiten der Wand und dergleichen den Charakter eines Wandreaktionsproduktes. Auch ist die Chemiluminescenz, der  $Na + (CN)_2$ -Flammen schwer zu fassen: Ihre Lichtausbeute ist sehr gering, ihre Intensität fällt bei Überheizung der Reaktionszone nicht ab, wie man es eigentlich gemäss der anzunehmenden Einordnung dieser Flamme unter den Typus I zu erwarten hätte, sondern sie nimmt dabei sogar zu. Eine Analyse der hochverdünnten Flammen erschien unter diesen Umständen aussichtslos. Um so mehr schien uns die Frage interessant, was nun unsere neue Methode, bei der die Wandreaktion ausgeschaltet ist, für diesen Fall ergibt.

Tabelle 4. Reaktionsgeschwindigkeit und mittlere Stosszahlen der Reaktion von Natrium mit Dicyan<sup>1)</sup>.

Versuchs-Nr.	Einströmungsdruck $p_T$ des $Na$ -Dampfes in mm	Temperatur des Reaktionsrohres in °C	Art des Trärgases	Strömungsgeschwin- digkeit des Träger- gases in Mol/sec · 10 <sup>3</sup>	$III$ -Menge in Mol/sec · 10 <sup>3</sup>	Gesamtdruck im Reaktionsrohr in mm	Druck des Träger- gases in mm	Druck von $CN_2$ in mm	Diffusionskoeff. von $Na$ im Gasgemisch	Quadrat d. Halbmessers der Flamme $\left(\frac{D}{2}\right)^2$	Reaktionsgeschwindig- keitskonstante $K$ in Mol/sec · 10 <sup>12</sup> bei 1 Bar	Mittlere Stosszahl für 1 Umsetzung
6	0.001	260	$N_2$	5800	640.0	7.2	3.3	3.9	140	1	17	17000
7	0.001	260	$N_2$	5800	22000	5.8	1.3	4.5	170	1	18	16000
8	0.001	260	$H_2$	6900	5000	6.9	4.0	2.9	200	1	33	8·100
9	0.064	300	$N_2$	2300	3000	15	6.5	8.5	69	0.25	15	18000
20	0.013	350	$N_2$	3200	4900	16	5.4	9.6	73	0.25	12	24000
21	0.013	300	$N_2$	2600	2500	17	9	8	60	0.25	13	22000

<sup>1)</sup> Bei den Versuchen 19, 20, 21 wurde nicht die Resonanzfluorescenz beobachtet, sondern nur der „Schatten“, den die mit  $Na$ -Dampf erfüllte Zone im Resonanzlicht wirft. Im Faktor  $\left(\ln \frac{p_T}{p_0}\right)^2$  ist für diese drei Versuche  $p_0$  gleich  $10^{-4}$  mm angenommen.

Die in der Tabelle 4 verzeichneten sechs Versuche erweisen, dass die mittlere Anzahl Zusammenstösse, die zum Ablauf der Reaktion



bei den verwendeten Temperaturen von 270° bis 300° nötig war, sich auf rund 15000 belief. Die Versuchstemperaturen sind zum Teil deswegen höher gewählt worden, weil der höhere Trägergasdruck, der wegen der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit genommen werden musste, die Resonanz des Natriumlichts auslöscht und man daher bei der Bestimmung der Flammengrösse auf die Schattenwirkung des Dampfes angewiesen ist. Diese Schattenwirkung wird aber erst bei höheren Natriumdampfdichten genügend deutlich. Das äussert sich freilich auch in einer entsprechenden Erhöhung des Grenzdruckes  $p_0$ , unterhalb dessen die Nachweisbarkeit des *Na*-Dampfes aufhört. Leider zieht der Wegfall des Resonanzlichtes auch eine Beeinträchtigung der Messgenauigkeit nach sich.

Der gefundenen Stossausbeute von etwa 1:15000 bei 300° würde einer Aktivierungswärme von 12000 cal entsprechen. Es müsste also bei Überhitzen der Reaktionszone auf 500° eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit um etwa eine Zehnerpotenz eintreten. Statt dessen haben unsere zahlreich wiederholten Überhitzungsversuche ein völlig negatives Resultat gezeigt. Sollte überhaupt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit eingetreten sein, so müsste sie sich innerhalb unserer Fehlergrenzen abgespielt haben, also höchstens auf das Doppelte gegangen sein.

Wir gelangen somit zu der Feststellung, dass die Reaktionsträgheit bei der Umsetzung von Natriumdampf mit Dicyan sich nicht durch eine Aktivierungswärme erklären lässt, sondern in erster Linie eine temperaturunabhängige Reaktionshemmung darstellt, die man etwa auch als „sterischen Faktor“ bezeichnen kann. Die theoretischen Anschauungen, die wir im vorangehenden bezüglich der Reaktionen des Natriumdampfes mit den Halogenalkylen entwickelt haben, scheinen einen gewissen Anhaltspunkt für das Verständnis der Eigenart dieser Reaktion zu bieten. Diese Anschauungen lassen erwarten, dass die beiden Stickstoffatome, die an beiden Enden des *NC—CN*-Moleküls hängen, das *Na*-Atom daran behindern, an jene Stelle zu gelangen, von der aus es die aufzuspaltende *C—C*-Bindung zu lösen imstande wäre: Das *Na*-Atom kann nämlich nicht an die der *C—C*-Bindung abgekehrten Seite eines *C*-Atoms gelangen, weil diese Stellen von den *N*-Atomen besetzt sind. Die *N*-Atome ver-

ursachen also eine Reaktionsträgheit durch Abschirmen der empfindlichen Bezirke der  $C-C$ -Bindung.

Freilich sollte das Reaktionsvermögen auch dann nicht Null sein, wenn das Natriumatom nicht gerade an dem empfindlichen Bezirk, sondern etwas seitlich angreift. Das Molekül wird jedoch gegen ein solches schief auftreffendes Atom durch eine grosse Aktivierungsenergie geschützt. Wenn also die Reaktion über schiefe Zusammenstöße liefe, so würde sie einen starken Temperaturkoeffizienten aufweisen. Das eigenartige Auftreten einer starken Reaktionshemmung ohne entsprechenden Temperaturkoeffizienten muss demnach anders gedeutet werden, etwa so, dass man ihr den Charakter einer räumlichen oder raumzeitlichen Einengung der Reaktionsbahn zuschreibt: Man muss sich wohl denken, dass in gewissen kurzen Phasen der Schwingungen, die das Dicyanmolekül ausführt, dem Natriumatom trotz der störenden Anwesenheit der beiden endständigen  $N$ -Atome, doch immer wieder ein schmaler Zugang zu einer angreifbaren Stelle der  $C-C$ -Bindung eröffnet wird.

Wir möchten hier noch einige Ergebnisse aus einer Untersuchungsreihe der Reaktion von Natriumdampf mit den Cyanhalogenen anfügen, die einen weiteren Weg zur Klärung dieser Fragen aufweist. Führt man als Halogenverbindung in den Reaktionsraum einen Strom von Chloreyan ein, und analysiert nach einer Weile den Niederschlag, der sich im Rohr abscheidet, so findet man ein ungleiches Verhältnis von  $NaCN$  zu  $NaCl$ . Bei  $300^\circ$  ausgeführt ergibt der Versuch  $NaCl:NaCN$  4:1. Heizt man das Reaktionsrohr etwa auf  $500^\circ$  an, so ändert sich dieses Verhältnis zugunsten von  $NaCl$  bis auf das Doppelte<sup>1)</sup>.

Die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, dass die mittlere Anzahl der Stöße, die zur Umsetzung führen, (aufgerundet) etwa 10 beträgt. Man kann die Erscheinung so auffassen, dass die Reaktion



bei  $300^\circ$  eine Stossausbeute von  $\frac{4}{5} \cdot \frac{1}{10}$  hat, dagegen die andere

Alternativreaktion



<sup>1)</sup> Durch Kontrollversuche, die wir in der späteren Mitteilung angeben werden, haben wir uns davon überzeugt, dass dieses Verhältnis der Niederschläge zugleich das Verhältnis der primär gebildeten Produkte wiedergibt.

nur eine Ausbeute von  $\frac{1}{5} \cdot \frac{1}{10}$  hat. Wenn nun entsprechend den im vorangehenden ausgeführten Anschauungen die Reaktionsträgheit der ersten Reaktion auf einer Aktivierungswärme beruht, die der zweiten aber eine temperaturunabhängige Abschirmungsträgheit ist, so wächst

Tabelle 5. Zusammenstellung der Reaktionsgeschwin-  
Halogenverbindungen

Versuchs- Nr.	Art der Halogen- verbindung <i>HI</i>	Ein- strömungs- druck $p_I$ des <i>Na</i> -Dampfes in $\text{mm} \cdot 10^3$	Temperatur des Reaktions- rohres in Grad C	Art des Träger- gases	Strömungs- geschwin- digkeit des Trärgases in $\text{Mol/sec} \cdot 10^8$	Durch- strömende <i>HI</i> -Menge in $\text{Mol sec} \cdot 10^3$
22	$C_2H_5J \dots$	0.5	270	$H_2$	6000	35
23		0.9	240	$H_2$	9500	50
24		0.9	240	$N_2$	2000	10
25	$C_2H_5Br \dots$	0.9	240	$H_2$	4000	320
26		0.7	240	$N_2$	2200	100
27	$C_2H_5Cl \dots$	1.0	270	$H_2$	10000	9000
28	$1-C_3H_7J \dots$	0.9	240	$H_2$	14500	320
29		0.9	240	$N_2$	1300	100
30	$1-i-C_5H_{11}Cl^1) \dots$	0.7	230	$H_2$	9000	2000
31	$C_6H_5J^1) \dots$	0.6	240	$H_2$	8000	40
32	$C_6H_5Br^1) \dots$	1.8	260	$H_2$	8000	300
33	$C_6H_5Cl^1) \dots$	2.6	270	$H_2$	9500	17000
34	$C_6H_5CH_2Cl^1) \dots$	0.3	240	$H_2$	4200	10
35	$CH_3COBr \dots$	1.0	300	$H_2$	35000	200
36	$CH_3COCl \dots$	2.6	270	$H_2$	3200	60
37	$C_6H_5COCl^1) \dots$	0.7	240	$H_2$	5500	20
38	$CH_2Cl_2 \dots$	0.9	240	$H_2$	10000	900
39		0.9	240	$N_2$	1800	250
40	$CCl_3H \dots$	2.5	270	$H_2$	3000	60
41	$CCl_4 \dots$	1.0	250	$H_2$	8000	40
42	$CH_3CHCl_2 \dots$	0.9	240	$H_2$	8000	1600
43		0.7	230	$N_2$	1800	400
44	$Cl-C_2H_4-Cl \dots$	0.5	270	$H_2$	9600	1600
45	$Cl-CN \dots$	0.7	250	$H_2$	10000	50
46	$Cl-CN \dots$	0.7	250	$N_2$	2400	15

<sup>1)</sup> Bei diesen Substanzen konnte der Einstömungsdruck vor der Zuführungs-  
kapillare ( $K_2$  in Fig. 7) nicht gemessen sondern nur aus der Temperatur des Boden-

bei Überhitzung nur die Geschwindigkeit der ersten, nicht aber der zweiten Reaktion, und das Verhältnis  $\text{NaCl}:\text{NaCN}$  im Niederschlag würde sich bei steigender Temperatur zugunsten von  $\text{NaCl}$  verschieben. Auch quantitativ gibt diese Annahme die beobachtete Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses  $\text{NaCl}:\text{NaCN}$  richtig wieder,

ligkeitskonstante einiger weiterer organischer  
mit Natrium.

Gesamt- druck im Reak- tionsrohr in mm	Hieraus:		Diffusions- koeffizient von Na im Gas- gemisch	Quadrat des Halb- messers der Flamme $\left(\frac{D}{2}\right)^2$	Reaktions- geschwindig- keitskonst. $K$ in Mol sec bei 1 Bar $\cdot 10^{12}$	Mittlere Stosszahl für 1 Um- setzung	Akti- vierungs- wärme, berechnet aus d. Stoss- ausbeute (Mittelwert)
	Druck des Träger- gases in mm	Druck der Halogen- verbind. in mm					
1.5	1.5	0.008	1700	1	71000	4.2	1700
1.9	1.9	0.010	1250	1	55000	5.5	
1.35	1.35	0.0065	700	1	47000	6.4	
2.0	2.0	0.15	1000	1	3100	98	4400
1.25	1.2	0.055	800	1	5700	53	
2.0	1.05	0.95	655	1	340	900	7300
2.9	2.9	0.016	800	1	23000	13	3000
1.7	1.7	0.047	490	1	12700	24	
1.8	1.5	0.3	960	1	1300	234	5400
1.6	1.6	0.008	1500	0.8	850000	~ 1	0
1.6	1.6	0.06	1500	1	16000	20	3100
1.9	0.7	1.2	670	1	380	800	7200
1.4	1.4	0.001	1700	1	513000	~ 1	0
5.8	5.8	0.0057	474	0.8	50000	6.3	2100
1.6	1.6	0.03	1600	0.6	60000	5.0	1700
1.8	1.8	0.02	1300	1	250000	~ 1	0
2.0	1.8	0.16	1030	1	2700	110	4900
1.2	1.0	0.15	773	1	2270	134	
1.5	1.5	0.03	1700	0.8	47000	6.5	2000
1.6	1.6	0.008	1500	0.5	175000	1.7	0
1.6	1.4	0.27	950	1	1540	200	4900
1.35	1.2	0.072	785	1	4300	71	
2.4	2.05	0.35	860	0.6	1400	220	5800
2.0	2.0	0.01	1200	1	48000	6.4	2000
1.35	1.3	0.01	750	0.6	49000	6.2	

körpers ermittelt werden, wodurch die Sicherheit der quantitativen Angaben abgeschwächt wird.



denn aus der Aktivierungswärme, die einer Stossausbeute von  $\frac{4}{5} \cdot \frac{1}{10}$  entspräche, würde sich eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei Erhitzung von  $300^\circ$  auf  $500^\circ$  auf etwa das Doppelte ergeben, also im gleichen Ausmass, wie sich das Verhältniss verschiebt.

### Reaktion von Na-Dampf mit anderen Halogenverbindungen.

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche, die wir an einer Reihe von organischen Körpern ausgeführt haben, sollten uns hauptsächlich über die Frage orientieren, in welchem Bereiche die Gesetzmässigkeiten, die wir bei den Gasreaktionen der homologen Folge der Methylhalogene gefunden haben, eine Verallgemeinerung zulassen. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass die anderen primären Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe sich in analoger Weise verhalten, wie das entsprechende Methylhalogen. In der Tabelle 5 sind vor allem die drei Äthylhalogene  $C_2H_5J$ ,  $C_2H_5Br$  und  $C_2H_5Cl$  angeführt, dann ein Propyljodid und ein Isoamylchlorid, ferner von aromatischen Körpern die Reihe Phenyljodid, Phenylbromid und Phenylchlorid. Es gilt durchwegs, dass die mittlere Anzahl von Stössen, die zur Umsetzung führt, bei den Jodderivaten von der Grössenordnung Eins, bei den Bromderivaten einiger Zehn und für die Chlorderivate von der Grössenordnung mehrerer Hundert ist. Abweichend verhält sich Benzylchlorid, das mit maximaler Geschwindigkeit reagiert. Eine Analogie hierzu kann vielleicht gesehen werden in der besonders leichten Verseifbarkeit dieser Verbindung.

Im Gegensatz zu dem mit Kohlenstoff homöopolar gebundenen Chlor scheint das ionogen gebundene keine Reaktionsträgheit zu haben: Sowohl Acetylchlorid und Acetylbromid als auch Benzoylchlorid reagieren bei jedem Zusammenstoss mit Natriumatomen.

In der Reihe  $CH_3Cl$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$  fällt die zur Umsetzung notwendige Stosszahl (bei gleicher Temperatur) etwa gemäss der Folge 5000, 120, 10, 1 ab. Ebenso fällt die Stosszahl beim Übergang von  $CH_3CH_2Cl$  auf  $CH_3CHCl_2$  ab, nämlich von etwa 1000 auf etwas über 100. Auch wenn das  $Cl$ -Atom an dem benachbarten  $C$ -Atom sitzt, erhöht es die Reaktionsgeschwindigkeit, nämlich auf etwa das Vierfache:  $ClH_2C-CH_2Cl$  reagiert etwa viermal schneller als  $H_3C-CH_2Cl$ , aber etwa zweimal langsamer als  $H_3C-CHCl_2$ .

Fragt man nach einer Analogie der hier angedeuteten Regelmässigkeit bei dem sonst bekannten Reaktionsvermögen der be-

treffenden Körperklassen, so darf dazu bemerkt werden, dass man auch sonst das Halogen der Säuregruppe leichter abspaltbar findet als in Kohlenwasserstoffen substituierte Halogene. Dagegen ist eine Analogie zur Steigerung des Reaktionsvermögens der Halogenatome wie sie durch Erhöhung der gleichen am Kohlenstoffatom sitzenden Anzahl, bei der Reaktion mit Natriumdampf eintritt, bei sonstigen Reaktionen nicht augenfällig. Vom Standpunkt der Theorie der Aktivierungswärme liefert der Umstand, dass sich zwischen Halogenatomen, die am gleichen Kohlenstoffatom hängen, eine deutliche Abstossung bemerkbar macht<sup>1)</sup>, eine mögliche Ursache für das Absinken der Aktivierungswärme.

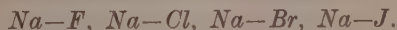
### Reaktionsmechanismus; sekundäre Umsetzungen der freien Radikale.

Wir haben bisher stets ohne nähere Begründung angenommen, dass die Umsetzung von Natriumdampf mit den organischen Halogenverbindungen unter Bildung des Natriumhalogensalzes und Freisetzung des restlichen Radikals vor sich geht. Es gilt jetzt diese Annahme zu rechtfertigen und sie auf einige ihrer Konsequenzen zu prüfen.

Vor allem sei festgestellt, dass die angenommenen Umsetzungen sämtlich exotherm oder doch höchstens ganz schwach endotherm sind. Bei den halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen werden durch die Reaktionen mit Natriumatomen die Bindungen



gesprengt und es entstehen dafür die Bindungen



Die Energie der  $C-HI$ -Bindungen ist von v. WEINBERG, EUCKEN, sowie H. G. GRIMM und H. WOLFF<sup>2)</sup> auf Grund der Annahme gleicher Bindungsfestigkeit sämtlicher  $H$ -Atome eines Kohlenwasserstoffs ausgerechnet worden. Für Halogene, die an einer aliphatischen Kohlenstoffkette hängen, ergeben sich auf diese Weise die in kcal ausgedrückten Bindungsenergien

$$C-F = 126, C-Cl = 73, C-Br = 59, C-J = 44.$$

Für Halogenatome, die im Benzolkern substituiert sind:

$$C-F = 133, C-Cl = 95, C-Br \sim 65^3), C-J = 45.$$

<sup>1)</sup> P. DEBYE, Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930 und H. MARK und R. WIERL, Z. Elektrochem. **36**, 612. 1930. <sup>2)</sup> Vgl. H. G. GRIMM, Handb. d. Physik **24**, 536. 1927. <sup>3)</sup> Interpoliert.

Andererseits sind die Energien der entsprechenden Salzbindungen (auf den Dampfzustand bezogen)

$$Na-F = 136^1), Na-Cl = 96, Na-Br = 89, Na-J = 72.$$

Man sieht, dass demnach die entstehenden Bindungen durchwegs die gesprengten an Energie übertreffen würden.

Wir können jedoch dieses Ergebnis nicht annehmen, ohne seine Voraussetzungen nochmals zu prüfen. Da die Wärmetönungen der Reaktionen, bei denen ein Halogenatom ein Wasserstoffatom ersetzt



thermochemisch sichergestellt sind, so sind die Werte für die  $C-HI$ -Bindungen insofern und in dem Masse unsicher als es die Werte für die entsprechenden  $C-H$ -Bindungen sind. Für diese Bindungen sind, wie bereits erwähnt, bei der Berechnung der obigen  $C-HI$ -Werte die  $C-H$ -Werte zugrunde gelegt, die man unter der Annahme erhält, dass strukturell gleichwertige  $C-H$ -Bindungen energetisch gleichwertig sind. Diese  $C-H$ -Werte sind für aliphatische Körper 92 kcal, für aromatische Körper 101 kcal. Wir müssen uns noch darüber klar werden, welchen Einfluss es auf die berechneten Wärmetönungen unserer Reaktionen hätte, wenn im Gegensatz zur Annahme der Gleichwertigkeit aller  $C-H$ -Bindungen der Betrag der Energie für die zuerst aufgespaltene  $C-H$ -Bindung grösser als der Durchschnitt wäre, wie dies BONHOEFFER und HABER<sup>2)</sup> aus der Instabilität der Kohlenwasserstoffe mit unpaarer Anzahl von  $H$ -Atomen geschlossen haben und auch R. MECKE aus der Valenztheorie des Kohlenstoffs annimmt<sup>3)</sup>.

Damit alle untersuchten Reaktionen von Halogenverbindungen mit Natriumdampf unter Freisetzung des Radikals exotherm verlaufen, ist es notwendig und hinreichend, dass die zuerst aufgespaltene

1) Für den zur Berechnung der  $F$ -Bindungen nötigen Wert der Dissoziationswärme von  $F_2$  entnehmen wir einer freundlichen brieflichen Mitteilung von Fräulein H. SPONER den Betrag von 64 kcal. Übrigens ist die Grösse dieses Wertes für die in Frage kommenden Wärmetönungen belanglos.

2) BONHOEFFER und HABER, Z. physikal. Ch. (A) **137**, 263. 1928.

3) R. MECKE (Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930 sowie Z. Elektrochem. **36**, 589. 1930) schätzt den Betrag der Bindungswärme ( $CH_3 + H \rightarrow CH_4$  aus der Anregungsenergie, die zur Überführung des Kohlenstoffs aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand benötigt werden soll, zu 120 bis 130 kcal. Die Werte, die wir selbst aus unseren Versuchen weiter unten herleiten, liegen niedriger.

$C-H$ -Bindung sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Körper 102 sei. Für alle Reaktionen mit Ausnahme von



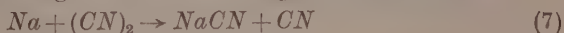
würde sogar eine Begrenzung der  $C-H$ -Energie mit 114 kcal einen exothermen Charakter bedingen.

Aus dem Befund von BONHOEFFER und HARTECK<sup>1)</sup>, dass alle Kohlenwasserstoffe mit Ausnahme von  $CH_4$  von atomaren Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen werden, kann man schliessen, dass sowohl bei den aliphatischen wie bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen, das  $CH_4$  ausgenommen, der Wert der zuerst aufgespaltenen  $C-H$ -Bindung den Betrag von 101 kcal kaum überschreiten kann. Der Energiewert der zuerst aufgespaltenen  $C-H$ -Bindung bleibt also nur für den einen, allerdings sehr wichtigen Fall des Methans zweifelhaft. In diesem Falle können wir aber die Bindungsarbeit  $CH_3 + H$  durch den Hinweis auf den raschen Verlauf der Reaktion  $CH_4 + Cl \rightarrow CH_3 + HCl$ <sup>2)</sup> mit höchstens 110 kcal einschränken. Auch wenn sich herausstellen sollte, dass die Bildungswärme diesen höchstmöglichen Wert von 110 kcal tatsächlich erreicht, so würden dennoch alle von uns angenommenen Reaktionen mit Ausnahme von



exotherm sein. Der Umstand, dass diese Reaktion dann mit 8 kcal endotherm wäre, hätte vom Standpunkt unserer obigen Erörterungen nur untergeordnete Bedeutung.

Es bleibt noch übrig, die Wärmetönungen der Reaktionen



zu prüfen. Für den Energiewert der  $C-C$ -Bindung im Dicyan liegen folgende Schätzungen vor: Aus der calorimetrisch bestimmten Bildungswärme in Verbindung mit dem optisch bestimmten Energiewert der  $C \equiv N$ -Bindung im freien  $CN$ -Radikal (210 kcal) ergibt sich der Wert 72 kcal. Ausserdem hat nach freundlicher persönlicher Mitteilung Herr H. BEUTLER aus Versuchen, die er demnächst zu veröffentlichen gedenkt, einen Wert von 65 bis 69 kcal ermittelt.

Unter Zugrundelegung der thermochemischen Daten von  $NaCN$  haben wir berechnet, dass die Reaktion  $Na + (CN)_2 \rightarrow NaCN + CN$

<sup>1)</sup> BONHOEFFER und HARTECK, Z. physikal. Ch. (A) **139**, 64, 1930. <sup>2)</sup> Vgl. St. v. BOGDANDY und M. POLANYI, loc. cit., S. 102.



eine exotherme ist, wenn nur der Wert der  $C-C$ -Bindung im Dicyan kleiner als 72 kcal ist. Da wir dies auf Grund der obigen Daten annehmen dürfen, so ist also die Reaktion als exotherm zu betrachten. Unter der gleichen Voraussetzung, dass der Wert der  $C-C$ -Bindung in  $(CN)_2$  höchstens 72 kcal beträgt, ergibt sich auch, dass die Reaktionen (8) mit 5 kcal exotherm ist. Die Reaktion (9) ist mit 20 kcal exotherm.

Nachdem somit die Zulässigkeit der angenommenen Reaktionsgleichungen vom Standpunkt der Wärmetönungen erwiesen ist, können wir dazu übergehen, ihre weitere Begründung anzuführen. Die untersuchten Reaktionen, z. B.  $Na + CH_3J$ , müssten, um das Auftreten freier Radikale zu vermeiden, ihren Verlauf über einen Viererstoss



nehmen. Solche Stösse kommen bei den Verdünnungen, um die es sich hier handelt, überhaupt nicht vor. Sonst könnte man sich die Reaktion noch über  $Na_2 + 2CH_3J$  laufend denken, doch käme man auf diese Weise zu viel zu langsamen Geschwindigkeiten, die noch dazu gemäss der Abnahme des molekularen Anteils im Natriumdampf bei wachsender Temperatur mit  $e^{-\frac{18000}{RT}}$  abnehmen müsste. Es bliebe noch übrig, sich die Reaktion als über primär entstehende  $Na-J-CH_3$ -Komplexe verlaufend zu denken. Aber auch diesfalls würde man, wenn man die Notwendigkeit von Dreierstössen zur Bildung der Primärkomplexe in Betracht zieht, zu viel zu langsamen Geschwindigkeiten gelangen. Denn bei dem niedrigen Druck von einigen Millimetern, bei dem wir gearbeitet haben, könnte nur etwa jeder 100 000. Stoss als Dreierstoss verlaufen. Es verbleibt also als einzige Möglichkeit nur der von uns angenommene Reaktionsweg übrig.

Eine Bestätigung unserer Reaktionsgleichungen lieferten uns auch die Folgereaktionen. Über diese haben wir Beobachtungen angestellt, einerseits wenn Stickstoff und andererseits wenn Wasserstoff als Trägergas verwendet würde. In zwei Versuchen der ersten Art, entstand aus  $CH_3Br + Na$  ein Gas, das zu etwa einem Drittel aus Methan bestand. Der Rest verhielt sich seiner Kondensierbarkeit nach wie Äthan oder Äthylen. Die Summe der beiden Gase betrug etwa drei Viertel der umgesetzten Menge Halogenverbindung.

Bei Verwendung von Wasserstoff als Trägergas konnte das Eintreten von Folgereaktionen der freigesetzten Radikale mit dem Wasser-



stoff während des Verlaufs der Umsetzung in empfindlicher Weise durch Beobachtung des Wasserstoffverbrauchs verfolgt werden. Durch Erhitzung der reagierenden Zone konnte auch die Temperaturabhängigkeit der Folgereaktionen beobachtet werden.

Von den Versuchen, die in dieser Weise mit Dicyan ausgeführt wurden, sei nur erwähnt, dass sie den Nachweis einer Folgereaktion



erbrachten, deren Ausmass bei Steigerung der Temperatur stark zunahm, so dass auf eine Aktivierungswärme von etwa 7 kcal zu schliessen war. Das führt zu einem Mindestwert der Energie der Blausäurebildung aus  $\text{CN}$  und  $\text{H}$  von 94 kcal, was in Verbindung mit thermochemischen Daten für die  $\text{C}-\text{C}$ -Bindung in Dicyan eine untere Grenze von 72 kcal liefert<sup>1)</sup>. Im übrigen stellen wir den Bericht über die Folgereaktionen von  $\text{CN}$ -Radikalen zurück, um sie später bei der Mitteilung über der hier nur gestreiften Untersuchung der Reaktionen von Natriumdampf mit den Halogenecyaniden nachzuholen.

Über die Folgereaktionen, die das durch Natriumatome freigesetzte Methyl mit Wasserstoff eingeht, geben die in Tabelle 6 zusammengestellten Versuche Auskunft. Zu diesen wurde vorzugsweise die Reaktion von Natrium mit Methyljodid und mit Methylbromid genommen, nachdem sich in orientierenden Versuchen mit Methyl-

Tabelle 6. Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H}_2$  gemessen am  $\text{H}_2$ -Verbrauch bei der Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{Br}$  mit Natrium und daraus berechnete Aktivierungswärme der Reaktion  $\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$ .

Versuchs-Nr.	Absolute Temperatur des Reaktionsrohres	Wasserstoffdruck in mm	Wasserstoffverbrauch in Mol pro sec. $\cdot 10^9$	Aktivierungswärme wurde berechnet aus	Aktivierungswärme
a	580	10	1.80	a und b	5500
54b	645		2.85	b und c	6500
c	705		4.35	a bis c	6000
d	580		1.66	c und d	6500
a	580	9	2.45	a und b	8200
55b	645		5.00	b und c	6200
c	705		7.50	a bis c	7200

<sup>1)</sup> Dies führt zu einer Abweichung um einige Calorien von den Angaben auf S. 129.

chlorid festgestellt hatte, dass dieser Stoff sich zwar grundsätzlich ähnlich verhielt, sich jedoch durch seine geringe Reaktionsfähigkeit mit Natrium als unbequem erwies.

Wir sehen aus der Tabelle, dass bei der Umsetzung von Natrium mit Methylhalogen in Gegenwart von Wasserstoff eine Reaktion vor sich geht, bei der Wasserstoff verbraucht wird und zugleich Methan entsteht, und zwar etwa 2 Mole pro verbrauchtes Mol Wasserstoff. Aus denselben Erwägungen, die uns vorhin dazu führten, für die Primärreaktion lediglich Zweierstossvorgänge in Betracht zu ziehen, schliessen wir auch hier, dass die Folgereaktionen, um die es sich hier handelt, nach dem einzig möglichen Zweierstossschema,



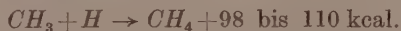
ablaufen.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist stark temperaturabhängig. Bei den höchsten untersuchten Temperaturen betrug ihr Umfang etwa die Hälfte der eingeführten Natriummenge. Aus dem Temperaturkoeffizienten lässt sich (unter Annahme, dass die Prozesse, durch die das Methyl sonst verschwindet, von der Temperatur unabhängig sind) die Aktivierungswärme der letzteren Reaktion zu 8 kcal abschätzen.

Aus den bereits erwähnten Versuchen von BONHOEFFER und HARTECK, die fanden, dass Methan mit atomarem Wasserstoff bei normaler Temperatur nicht reagiert, ist zu schliessen, dass die Aktivierungswärme der Gegenreaktion



mindestens 5 kcal beträgt. Da die Differenz der Aktivierungswärmen zweier entgegengesetzter Reaktionsrichtungen gleich der Wärmetönung ist, folgt, dass die Aufspaltung von  $H_2$  durch Methyl mit höchstens 3 kcal endotherm sein kann, somit die Bildungswärme von  $CH_4$  aus  $CH_3 + H$  mindestens 98 kcal beträgt. Da andererseits, wie schon oben erwähnt, das hohe Reaktionsvermögen von atomarem  $Cl$  mit  $CH_4$  für diese Bildungswärme als obere Grenze den Betrag von 110 kcal setzt, so gilt mithin



Somit gehört die Reaktion von  $H$  mit  $CH_4$  zu jenen Umsetzungen freier Atome, die mit Reaktionsträgheit behaftet sind: Denn welchen Wert der Wärmetönung man auch innerhalb der zulässigen Grenzen

annimmt, so bleibt doch immer ein Betrag von mindestens 5 kcal „wahrer“ Aktivierungswärme übrig, die nicht von der Wärmetönung herrührt.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Folgereaktionen von Methyl mit Wasserstoff sich noch durch eine bemerkenswerte Erscheinung kundtut: In Gegenwart von Wasserstoff leuchtet die Flamme in der Farbe der *D*-Linie und dieses Leuchten verstärkt sich ganz erheblich, wenn man die Reaktionszone überhitzt. Diese Lumineszenz muss wohl dem Auftreten von atomarem Wasserstoff zugeschrieben werden, aber wir sind zur Zeit nicht in der Lage, ihren Mechanismus anzugeben.

### Anhang.

#### Die verwendete Apparatur. (Fig. 7.)

Der Hauptbestandteil der Anordnung ist das Reaktionsrohr *G*, in dem der Natriumdampf und seine Reaktionspartner zusammen-

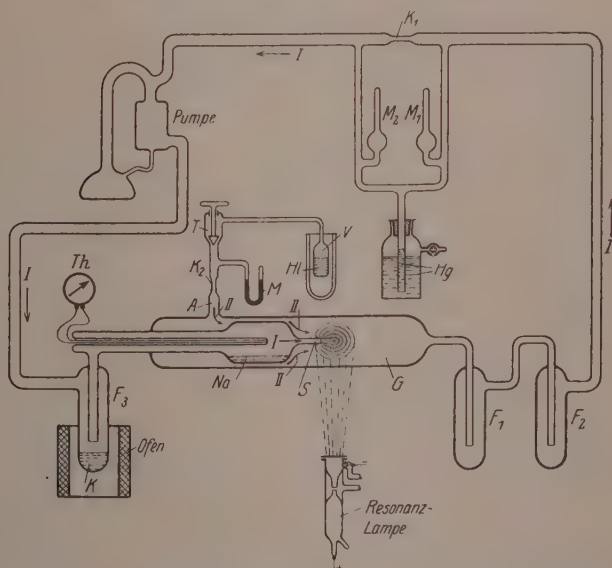


Fig. 7. Schematische Skizze der verwendeten Apparatur.

geführt werden. Die Einleitung des Natriumdampfes erfolgt durch die Düse *S* dadurch, dass ein inertes „Trägergas“, Wasserstoff oder Stickstoff, in Richtung der Pfeile *I* geblasen wird und dabei über

das in dem Innenrohr befindliche geheizte Natrium streicht, wodurch es sich mit Natriumdampf belädt. Der andere Reaktionspartner strömt durch den Rohransatz *A* in das Reaktionsrohr ein und fließt in Richtung der Pfeile II der Düsenmündung zu, wo es sich mit dem natriumbeladenen Trägergas vermischt. Das Trägergas wird durch eine Quecksilberpumpe in ständigem Kreislauf gehalten, wobei die Fallen  $F_1$  und  $F_2$  dafür sorgen, dass der im Reaktionsraum aufgenommene Reaktionspartner *Hl* und die Reaktionsprodukte (soweit sie nicht früher schon ausfallen) durch Kondensation in flüssiger Luft entfernt werden. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bildet der Fall, wenn die Reaktion zur Bildung von Methan führt. Dieses kann auch durch abgepumpte flüssige Luft (die meist verwendet wurde) nur bis zu einem Restdruck von einigen zehntel Millimeter ausgefroren werden, der als konstante Beimischung im Trägergas verbleibt.

Zur Apparatur gehören ferner folgende Einzelheiten: Zur Bestimmung der Zirkulationsgeschwindigkeit des Trägergases (und gleichzeitig zur Druckbestimmung) dient eine besondere bei niedrigem Druck anwendbare Art Strömungsmesser. An beiden Enden der Strömungskapillare  $K_1$  münden die Zuleitungen zweier MacLEOD-Manometer  $M_1$  und  $M_2$ , die in der in der Figur angedeuteten Weise unten zusammenhängen, so dass die Kugeln der beiden Manometer  $M_1$  und  $M_2$  vom aufsteigenden Quecksilber gleichzeitig geschlossen werden. Die Kapillare war so dimensioniert, dass zwischen den beiden Enden ein Druckunterschied von mehreren Zehntel mm Hg bestand. Wenn bei sehr langsamen Reaktionen besonders geringe Strömungsgeschwindigkeiten des Trägergases eingestellt werden mussten, so wurde eine entsprechend engere Kapillare eingesetzt, damit ein zur Messung ausreichender Druckunterschied bestehen bleibt. Der Partialdruck des Natriumdampfes, mit dem das Trägergas in den Reaktionsraum gelangt, ist, wie wir uns durch besondere Versuche überzeugt haben, gleich dem Sättigungsdruck des Natriums, über das es streicht und konnte somit durch Bestimmung der Temperatur im Innenrohre durch das Thermoelement *Th* bestimmt werden. Der andere Reaktionspartner *Hl* (Halogen, Halogenalkyl usw.) kommt aus dem Vorratsgefäß *V*, in dem sich 10 bis 20 g dieser Substanz in kondensiertem Zustand befinden. Die Temperatur des Vorratsgefäßes wird während des Versuches stets so eingestellt, dass über dem Kondensat ein Dampfdruck von  $\frac{1}{20}$  bis 1 Atm. herrscht. Die hierzu

nötigen Temperaturen, bei denen man das Kondensat zu halten hat, sind natürlich je nach der Substanz sehr verschieden; zum Teil müssten Kältebäder, zum Teil Heizungen bis zu  $200^{\circ}$  verwendet werden. Die Regelung des Stromes erfolgt in etwas verschiedener Weise, je nachdem, ob der nötige Minimaldampfdruck von etwa 30 mm über dem Bodenkörper im Vorratsgefäß ohne Erhitzung über die Raumtemperatur eingestellt werden konnte oder eine Heizung notwendig war. In beiden Fällen wurde die Strömung durch Einschaltung einer Kapillare  $K_2$  geregelt und die Stromdichte durch Bestimmung des Drucks an beiden Enden der Kapillare ermittelt. Im ersten Falle konnte dieses Verfahren genauer gestaltet werden, durch die Anordnung, welche in der Figur gezeigt ist. Hier dient ein besonderes Manometer  $M$  zur Bestimmung des Einstömungsdruckes vor der Kapillare  $K_2$ . Ausserdem konnte bei festgehaltener Temperatur des Bodenkörpers bzw. des Vorratsgefäßes dieser Einstömungsdruck schnell und empfindlich variiert werden durch ein von St. v. BOGDANDY gebautes fettloses Metallventil  $T$ . Bei Einführung von Reaktionspartnern, deren Sättigungsdruck bei Raumtemperatur weniger als 30 mm betrug, wurde auf die manometrische Ablesung und mechanische Regulierung des Einstömungsdruckes verzichtet und der Einstömungsdruck lediglich auf Grund der Ofentemperatur beurteilt und durch Steigen- und Fallenlassen derselben variiert. Die nötigen Eichungen wurden sinngemäss durchgeführt. Weitere Einzelheiten über das Arbeiten mit solchen Apparaturen sind zu entnehmen der Dissertation J. HVEDING<sup>1)</sup>. Erwähnt sei hier noch, dass in der Falle  $F_3$  das Trärgas unmittelbar vor Eintritt in den Reaktionsraum noch einmal mit heissem Kalium in Berührung gebracht wurde, um Spuren von  $HCl$  oder  $(CN)_2$ , die oft durch die Kühlfallen  $F_1$  und  $F_2$  streichen, zu vernichten. Erwähnenswert mag ferner sein, dass die Druckmessung durch das Quecksilbermanometer  $M$  auch bei Einführung von  $Cl_2$  und  $Br_2$  möglich war, weil die Apparatur zuerst mit dem Trärgas gefüllt wurde, welches dann durch das Halogen in die Zuleitung des Quecksilbers hineingedrängt einen Schutz für die Quecksilberoberfläche bildete. Diese war ausserdem noch mit einer Schwefelsäureschicht bedeckt.

Die Resonanzlampe, die zum Nachweis des Natriumdampfes im Reaktionsrohr verwendet wurde, ist nach dem Prinzip von CARIO

<sup>1)</sup> J. HVEDING, Diss., Berlin 1930.



nach einem Vorbilde, das uns in entgegenkommender Weise von den Herren R. LADENBURG und ZEHDEN zur Verfügung gestellt wurde, ausgeführt worden. Eine Skizze derselben ist in Fig. 8 enthalten. Es handelt sich um eine Natriumbogenlampe, die in Argon brennt, das in solcher Weise in ständiger Zirkulation gehalten wird, dass der Gasstrom den Natriumdampf, der durch Diffusion aus der Düse  $d_1$  austritt, dauernd wegspült. Dadurch wird es vermieden, dass sich dem

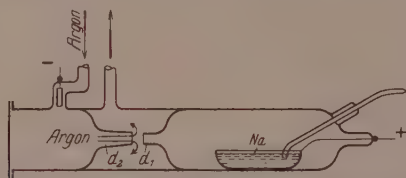


Fig. 8. Vakuumbogenlampe zur Erzeugung von nicht selbst umgekehrten Natrium-Resonanzlicht.

durch den Lichtbogen angeregten Natriumdampf eine absorbierende Natriumdampfschicht auf dem Wege zum Fenster vorlagert. Man erhält auf diese Weise ein Licht, das nur wenig Selbstumkehr zeigt und eine schmale Spektralbreite hat. Die „Güte“ des Lichts wurde auf die Weise geprüft und für ausreichend befunden, dass wir Natrium mit einem Partialdruck von weniger als  $10^{-5}$  sicher nachweisen konnten.

### Zusammenfassung.

Die Reaktionen von Natriumdampf mit organischen Halogenverbindungen sind von keiner oder nur sehr geringfügiger Lumineszenz begleitet. Aus diesem Grunde ist es nicht gelungen, die Geschwindigkeit dieser Umsetzungen nach der Methode der hochverdünnten Flammen zu bestimmen. Es wurde daher ein neues Verfahren ausgearbeitet, bei dem die Eindringungstiefe des Na-Dampfes in den Dampf des Reaktionspartners (als Mass der Reaktionsgeschwindigkeit) durch Sichtbarmachung des Natriumdampfes im Lichte einer Resonanzlampe vorgenommen wird.

Es zeigt sich, dass bei diesen Reaktionen das Auftreten einer Reaktionsträgheit eine verbreitete Erscheinung ist, die gesetzmässigen Abstufungen folgt. In der bisher allein ausführlich untersuchten homologen Reihe Methyljodid, Methylbromid, Methylehlorid und Methylfluorid ist die Reaktionsträgheit bei Methyljodid gleich Null, steigt aber in der Reihe bis zum Methylfluorid so stark an, dass die

Folge der Reaktionsgeschwindigkeiten noch bei 500° mehr als 7 Zehnerpotenzen umspannt. Die gleiche Folge (die sich auch in dem in der organischen Chemie sonst bekannten Abstufung des Reaktionsvermögens dieser Verbindungen widerspiegelt) hat sich bisher auch bei den anderen monosubstituierten Halogenalkylen und Halogenbenzolen bestätigt gefunden. Sitzen an einem Kohlenstoffatom mehrere Chloratome, dann wächst die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Anzahl derselben rasch an. Auch andere schwere an gleichen Kohlenstoffatom sitzende Gruppen, z. B.  $\text{C}(\text{H}_2)\text{C}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{C}(\text{H}_2)$  bewirken ein starkes Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Ebenso zeigte sich bei den Umsetzungen der Säurehalogenide nur geringfügige Reaktionsträgheit.

Bei Methylbromid und Methylchlorid lässt sich die Reaktionsträgheit auf eine Aktivierungswärme von 3 bzw. 8 kcal zurückführen. Zur Deutung der Reaktionsträgheit von Methylfluorid müsste eine Aktivierungswärme von über 20 kcal angenommen werden. Diese Reihenfolge der Aktivierungswärme kann aus der LONDONSchen Theorie abgeleitet werden.

Ebenfalls in Übereinstimmung mit der LONDONSchen Theorie steht es, dass die Reaktion von Natriumdampf mit  $(\text{CN})_2$  eine erhebliche Trägheit aufweist. Diese erweist sich als temperaturunabhängig, was durch die Annahme, dass sie auf der Abschirmung der empfindlichen Bezirke durch die endständigen N-Atome beruht, dem Verständnis näher gebracht werden kann.

Bei Zusammentreffen von Natriumatomen mit  $\text{ClCN}$ -Molekülen entsteht alternativ  $\text{NaCl}$  oder  $\text{NaCN}$ . Beide Reaktionsrichtungen sind mit Trägheit behaftet, die bei der ersten Alternative auf einer Aktivierungswärme beruht, bei der letzteren dagegen temperaturunabhängig ist. Dadurch verschiebt sich die Reaktionswahrscheinlichkeit bei Erhöhung der Temperatur zugunsten der ersten Alternative.

Sämtliche untersuchten Reaktionen des Natriumdampfes mit Halogenverbindungen verlaufen im Gasraum und zwar so, dass neben einem Salz-molekül, der nach Abspaltung des Halogenatoms übrigbleibende Rest als freies Radikal entsteht. Den Nachweis dafür bringt die Betrachtung der Reaktionsgeschwindigkeit bei den gegebenen Versuchsbedingungen.

Freies  $\text{CH}_3$  reagiert mit  $\text{H}_2$  bei 300° bis 500° unter Bildung von Methan und einem freien Wasserstoffatom. Die Aktivierungswärme

der Reaktion beträgt etwa 8 kcal und beruht zum grösseren Teil nicht auf endothermer Wärmetönung sondern auf wahrer Reaktions-trägheit.

Die Bildungswärme von Methan aus  $CH_3$  und  $H$  liegt zwischen 98 und 110 kcal.

---

Unserem technischen Assistenten, Herrn K. HAUSCHILD, danken wir herzlichst für seine wertvolle Mitarbeit.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für ihre Unterstützung, die wesentlich zur Förderung der Arbeit beigetragen hat.

# Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen.

Von

Carl Wagner.

(Eingegangen am 4. 11. 30.)

1. Bisherige Arbeiten und Problemstellung. — 2. Definitionen, Bezeichnungen und Voraussetzungen. — 3. Ableitung einer Formel für den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionskoeffizient. — 4. Anwendungen. — Zusammenfassung.

## 1. Bisherige Arbeiten und Problemstellung.

Für den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit verdünnter Elektrolytlösungen hat W. NERNST<sup>1)</sup> im Jahre 1887 eine bekannte Formel abgeleitet. Ausgangspunkt für NERNST war die Auffassung der Differenz der osmotischen Drucke verschieden konzentrierter Lösungen als treibende Kraft der Diffusion.

Die Ableitung einer analogen Formel für Teilchen ohne elektrische Ladung ist später von A. EINSTEIN<sup>2)</sup> auf anderem, strengerem Wege wiederholt worden. EINSTEIN untersucht die Wirkung eines fingierten Kraftfeldes, das gleichgewichtsmässig ein Konzentrationsgefälle bedingt (vgl. den analogen Ansatz in Abschn. 3).

Die Überlegungen von NERNST beschränken sich auf verdünnte Lösungen in Lösungsmitteln geringer Eigendissoziation. Trotz dieser Beschränkung haben G. v. HEVESY und Mitarbeiter<sup>3)</sup>, H. BRAUNE<sup>4)</sup> und insbesondere C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST<sup>5)</sup> eine teils qualitative, teils quantitative Übertragung auf Mischkristalle von Salzen versucht, in denen eine Komponente in geringer Menge vorhanden ist. Hierbei wird grössenordnungsmässige Übereinstimmung mit der Erfahrung erhalten.

---

<sup>1)</sup> W. NERNST, Z. physikal. Ch. **2**, 613. 1888. W. NERNST, Theoretische Chemie, 11. bis 15. Aufl., S. 430. Stuttgart 1926.    <sup>2)</sup> A. EINSTEIN, Ann. Physik (4) **17**, 549. 1905.    <sup>3)</sup> G. v. HEVESY, Ber. Wien. Akad. **129**, 549. 1920. Z. Physik **2**, 148. 1920. G. v. HEVESY und G. RIENÄCKER, Ann. Physik (4) **84**, 674. 1927. G. v. HEVESY und W. SEITH, Z. anorg. Ch. **180**, 150. 1929. Z. Physik **56**, 796. 1929. **57**, 869. 1929.    <sup>4)</sup> H. BRAUNE, Z. physikal. Ch. **110**, 147. 1924. Z. Elektrochem. **31**, 576. 1925.    <sup>5)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, Z. physikal. Ch. **129**, 69. 1927. Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit soll sein, für den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen eine strengere theoretische Ableitung zu geben und im besonderen die hierfür notwendigen Voraussetzungen klarzustellen.

## 2. Definitionen, Bezeichnungen und Voraussetzungen.

a) Die Konzentration eines Bestandteils  $i$  wird in thermodynamischen Rechnungen im allgemeinen als Molenbruch  $x_i$  gerechnet. Für Elektrolytsysteme erweist sich eine etwas andere Massgrösse als zweckmässig, um den Besonderheiten der Elektroneutralitätsbedingung Rechnung zu tragen. Als Äquivalentbruch  $y_i$  sei die Zahl der elektrochemischen Äquivalente der Ionenart  $i$  dividiert durch die Summe der Kation- oder Anionäquivalente definiert. Bezeichnen wir die Molzahlen mit  $n_1, n_2 \dots n_r$ , die Wertigkeiten mit  $z_1, z_2 \dots z_r$  (positiv für Kationen, negativ für Anionen), so ergibt sich für den Äquivalentbruch die Formel:

$$y_i = \frac{|z_i| \cdot n_i}{\sum^{(+)} z_i n_i} \quad (1)$$

Das Symbol  $\sum^{(+)}$  weist darauf hin, dass die Summenbildung nur über die Kationäquivalente zu erstrecken ist.

b) Als Äquivalentvolumen  $\bar{v}$  wird der Quotient aus Volumen  $V$  ( $\text{cm}^3$ ) und der Summe der elektrochemischen Äquivalente der Kationen (bzw. Anionen) bezeichnet:

$$\bar{v} = \frac{V}{\sum^{(+)} z_i n_i} \quad (2)$$

c) Die räumliche Konzentration  $c_i$  einer Ionenart  $i$  in Äquivalenten pro Kubikzentimeter folgt hieraus zu:

$$c_i = \frac{y_i}{\bar{v}} \quad (3)$$

d) Das spezifische Leitvermögen  $\kappa$  wird wie üblich definiert als reziproker Widerstand eines Würfels von 1 cm Kantenlänge (Dimension:  $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

e) Unter Überföhrungszahl  $u_i$  einer Ionenart  $i$  wird wie üblich der bei Elektrolyse auftretende Massentransport in Grammäquivalenten pro durchgegangenes Faraday Strom bezeichnet. Auf Grund der Untersuchungen von C. TUBANDT und Mitarbeitern<sup>1)</sup> wird in festen Salzen

<sup>1)</sup> Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei G. v. HEVESY, Handb. d. Physik 13, 263. 1928.



das durch die Kristallgrenzen, bzw. durch im Kristall befindliche „Marken“<sup>(1)</sup> gegebene Bezugssystem benutzt.

f) Aus Leitvermögen, Überführungszahl und räumlicher Konzentration wird die (mittlere) Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen im Felde von 1 Volt/cm analog wie in wässrigen Lösungen<sup>(2)</sup> erhalten:

$$U_i = \frac{n_i \kappa}{96\,500 c_i} = \frac{n_i \kappa \tilde{v}}{96\,500 y_i}. \quad (4)$$

(96 500 Coulomb = elektrochemisches Äquivalent.)

g) In einem Felde von 1 Volt/cm  $\frac{1}{300}$  abs. elektrost. Einh. wird auf das einzelne Ion der Art  $i$  die Kraft  $\frac{1}{300} \cdot z_i \varepsilon$  ausgeübt ( $\varepsilon$  = Elementarladung). Als „Kraft“ ist hier, wie auch später, allgemein die Änderung der potentiellen Energie bei Verschiebung eines Ions um 1 cm zu rechnen. Aus der Wanderungsgeschwindigkeit lässt sich somit durch Division mit  $\frac{|z_i| \varepsilon}{300}$  die Beweglichkeit  $B_i$  errechnen, d. h. die stationäre Geschwindigkeit, die ein Ion unter Einwirkung der Kraft 1 Dyn erlangt:

$$B_i = \frac{300 U_i}{|z_i| \varepsilon} = \frac{300}{96\,500} \cdot \frac{n_i \kappa \tilde{v}}{|z_i| \varepsilon \cdot y_i}. \quad (5)$$

Damit die Angabe der Beweglichkeit überhaupt einen Sinn hat, muss jedoch folgende Voraussetzung erfüllt sein: Die Bewegungen der einzelnen Ionenarten sollen (mikroskopisch betrachtet) voneinander unabhängig erfolgen. D. h. wenn auf eine Ionenart  $i$  eine gewisse Kraft  $K_i$  ausgeübt wird, soll deren Geschwindigkeit unabhängig davon sein, ob gleichzeitig auf andere Ionenarten Kräfte wirken<sup>(3)</sup>).

Folgendes Beispiel möge diese Forderung näher veranschaulichen. Gegeben sei ein Mischkristall  $AgJ + CuJ$ . Im elektrischen Felde verhalten sich die auf Silber- und Jodionen ausgeübten Kräfte wie 1:(-1).

<sup>1)</sup> W. JOST und H. SCHWEITZER, Z. physikal. Ch. (B) 10, 159. 1930.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. M. LE BLANC, Lehrbuch der Elektrochemie, S. 113. Leipzig 1920.

<sup>3)</sup> Die Erhaltung der makroskopischen Elektronneutralität wird durch ein sekundär auftretendes Potentialgefälle bedingt. Vgl. die Grössen  $\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{K_1, K_2}$  und  $\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}}$  in Abschn. 3.

Infolgedessen kommt eine gemeinsame Wanderung nicht in Frage. Anders hingegen in einem (hypothetischen) Kraftfeld, das nur auf  $Ag'$  wirkt. Hier könnte neben der Bewegung von  $Ag'$  auch eine gemeinsame Wanderung von  $(Ag' + J'$  bzw.  $AgJ)$  auftreten; letztere wird aber als verschwindend klein vorausgesetzt. Ferner sind im elektrischen Felde die auf  $Ag'$  und  $Cu'$  wirkenden Kräfte einander gleich. Eine gegenseitige Vertauschung der Plätze benachbarter Ionen kann somit nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Anders wiederum in dem (hypothetischen) Kraftfeld, das nur auf  $Ag'$  wirkt. Hier könnte sehr wohl ein Platzwechsel benachbarter  $Ag'$  und  $Cu'$  mit zur Wanderung von  $Ag'$  beitragen. Durch die Forderung der unabhängigen Beweglichkeit einzelner Ionen wird jedoch ein derartiger Mechanismus ausgeschlossen.

Besonders bemerkt sei, dass keineswegs alle Ionen tatsächlich gleichschnell wandern sollen. Vielmehr ist durchaus anzunehmen, dass elektrische Leitung (und Diffusion) vorzugsweise von einigen wenigen Ionen übernommen werden, die mit Störungsstellen des Kristalls verknüpft sind. Zwischen den Störungsstellen und dem normalen Gitter ist, wenigstens bei gutleitenden Salzen, ein dynamisches Gleichgewicht anzunehmen<sup>1)</sup>. Bei der Mittelung der Geschwindigkeit sind jedoch alle Ionen zu berücksichtigen, so dass die in (5) definierte Beweglichkeit  $B_i$  wesentlich kleiner ist als die Beweglichkeit eines einzelnen Ions an einer Störungsstelle.

Man könnte erstaunt sein, dass der Bruchteil der beweglichen Ionen analog dem Dissoziationsgrad in den vorstehenden Überlegungen nicht auftritt. Auch in wässrigen Lösungen würde der Dissoziationsgrad keine Rolle spielen, wenn die gemeinsame Wanderung von Kation + Anion in Form des ungeladenen Moleküls zu vernachlässigen wäre. Bekanntlich ist diese Annahme nicht zutreffend, doch seien nachfolgend die Konsequenzen für den rein hypothetischen Fall einer Säure  $HA$  entwickelt. Man könnte dann aus Leitfähigkeit (und zwar bei der betreffenden Konzentration) und Überföhrungszahl eine mittlere Wanderungsgeschwindigkeit und Beweglichkeit der Ionen  $H'$  und  $A'$  erhalten und mit einer analogen Formel wie in Abschn. 3 den Diffusionskoeffizienten berechnen. Als Wanderungsgeschwindigkeit bzw. Beweglichkeit kämen allerdings beträchtlich kleinere Werte als bei unendlicher Verdünnung heraus, da bei diesem Verfahren zur Be-

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. die spezielle Theorie von J. FRENKEL (Z. Physik 35, 652. 1926).

rechnung der Wanderungsgeschwindigkeit über „freie“ und „gebundene“ Ionen gemittelt wird. Diese Überlegungen sind für wässrige Lösungen jedoch praktisch bedeutungslos, weil Ionen und undissoziierte Molekeln Beweglichkeiten von derselben Größenordnung haben.

h) Die (empirisch zu bestimmende) Diffusionskonstante  $D$  ist wie allgemein üblich definiert. Sie ist gleich der durch  $1 \text{ cm}^2$  pro Sekunde wandernden Stoffmenge, wenn das Konzentrationsgefälle  $-1$  ist (Dimension  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ).

i) Als Selbstdiffusionskonstante  $[D_i]$  eines Bestandteils  $i$  bezeichnen wir diejenige Diffusionskonstante, die für gegenseitige Diffusion von Isotopen des betreffenden Bestandteils gefunden wird. (Abgesehen von den Isotopen sind hierbei die Konzentrationen aller übrigen Bestandteile konstant.) Diese Grösse wird auch nach (G. v. HEVESY<sup>1</sup>) auch als Platzwechselkonstante bezeichnet. Sie ist nach EINSTEIN<sup>2</sup>) gleich dem halben mittleren Verschiebungsquadrat in der Zeiteinheit ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ ).

### 3. Ableitung einer Formel für den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionskonstante.

Gegeben sei ein Mischkristall (z. B.  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$ ) mit den Kationenarten 1 und 2 sowie der Anionenart 3 (also Wertigkeit  $z_3$  negativ). Die Zusammensetzung der Kristalle ist wegen der Elektroneutralitätsbedingung durch eine einzige unabhängige Variable gekennzeichnet. Als solche wählen wir den Äquivalentbruch der Ionenart 2 ( $=y_2$ ); die Äquivalentbrüche der Bestandteile 1 und 3 sind damit ohne weiteres gegeben zu:

$$y_1 = 1 - y_2; \quad y_3 = 1. \quad (6)$$

In dem zunächst homogen gedachten Kristall kann ein Konzentrationsgefälle als stabiler thermodynamischer Zustand auftreten, wenn auf die einzelnen Bestandteile Kräfte wirken (vgl. z. B. Konzentrationsdifferenzen im Schwerfeld). Um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, nehmen wir irgendwelche äussere Kräfte unbekannter Natur  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  an, die auf die Ionen der Art 1, 2 und 3 in Richtung der  $\xi$ -Achse eines Koordinatensystems wirken.

Das Verhältnis zwischen  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$  sei so gewählt, dass auf die einzelnen Volumenelemente der Mischkristalle als Ganzes keine

<sup>1</sup>) G. v. HEVESY, loc. cit.

<sup>2</sup>) EINSTEIN, loc. cit.

Kräfte ausgeübt werden. Diese Bedingung kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{n_1}{V} \cdot K_1 + \frac{n_2}{V} \cdot K_2 + \frac{n_3}{V} \cdot K_3 = 0. \quad (7a)$$

Zur Vereinfachung sei speziell gesetzt<sup>1)</sup>:

$$K_3 = 0; \quad (7b)$$

zusammen mit (1) folgt:

$$\frac{y_1 K_1}{z_1} = - \frac{y_2 K_2}{z_2}. \quad (7c)$$

Dann herrscht im Gleichgewicht in allen Teilen des Kristalls der gleiche Druck. Unter Benutzung der GIBBSschen chemischen Potentiale  $\mu_1$ ,  $\mu_2$  und  $\mu_3$  (unterer Index bezeichnet die betreffende Ionenart) ergeben sich die Gleichgewichtsbedingungen<sup>2)</sup>:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi} + z_1 \varepsilon N \cdot \left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2} - N K_1 = 0, \quad (8a)$$

$$\frac{\partial \mu_2}{\partial y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi} + z_2 \varepsilon N \cdot \left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2} - N K_2 = 0, \quad (8b)$$

$$\frac{\partial \mu_3}{\partial y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi} + z_3 \varepsilon N \cdot \left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2} = 0. \quad (8c)$$

Hierin bedeutet  $\frac{dy_2}{d\xi}$  das Konzentrationsgefälle,  $\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2}$  das dem äusseren Kraftfeld entsprechende Potentialgefälle<sup>3)</sup>,  $N$  die LOSCHMIDT'sche Zahl.

Gleichung (8b) werde durch  $z_2$ , (8c) durch  $z_3 = -z_3$  dividiert<sup>4)</sup>; durch Addition folgt:

$$\frac{\partial}{\partial y_2} \left( \frac{\mu_2}{z_2} + \frac{\mu_3}{z_3} \right) \cdot \frac{dy_2}{d\xi} - \frac{N K_2}{z_2} = 0. \quad (9)$$

<sup>1)</sup> Hierdurch ist das Verhältnis  $K_1$  zu  $K_2$  festgelegt. Die resultierenden Formeln für die Diffusionskoeffizienten werden jedoch auch mit  $K_3 \neq 0$  völlig gleich erhalten.

<sup>2)</sup> Vgl. z. B. K. F. HERZFELD, Handb. d. Physik **9**, 76f. 1926. Zur thermodynamischen Behandlung von Systemen mit elektrisch geladenen Bestandteilen vgl. u. a. W. SCHOTTKY und H. ROTHE, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. **13**, Teil 2, S. 1ff. Leipzig 1928. E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, Z. physikal. Ch. (A) **149**, 1. 1930.

<sup>3)</sup> Hiervon ist wohl zu unterscheiden das (nicht stabile, nur stationäre) Potentialgefälle in einem Kristall mit Konzentrationsgefälle, aber ohne äusseres Kraftfeld, das sogenannte Diffusionspotential  $\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{\text{Diff}}$  (vgl. S. 146 und 147).

<sup>4)</sup> Da 3 ein Anion bedeutet, ist  $z_3$  negativ, also  $z_3 = -|z_3|$ .

Die auftretende Kombination:

$$\mu_{(2,3)} = \frac{\mu_2}{|z_2|} + \frac{\mu_3}{|z_3|} \quad (10a)$$

kann als chemisches Potential des Salzes aus den Ionen 2 und 3, bezogen auf 1 Äquivalent, bezeichnet werden. Entsprechend bedeutet:

$$\mu_{(1,3)} = \frac{\mu_1}{|z_1|} + \frac{\mu_3}{|z_3|} \quad (10b)$$

das auf 1 Äquivalent bezogene chemische Potential des Salzes aus den Ionen 1 und 3. Die Änderung von  $\mu_{(2,3)}$  (und entsprechend von  $\mu_{(1,3)}$ ) mit der Zusammensetzung  $y_2$  ist durch Messung der EMK  $E$  folgender Kette bei variiertem  $y_2$  möglich:

Elektrode reversibel    Mischkristall    Elektrode reversibel  
für Kation 2                     $y_2$                     für Anion 3

$$\frac{\partial E}{\partial y_2} = \frac{1}{F} \cdot \frac{\partial \mu_{(2,3)}}{\partial y_2} \quad (11a)$$

( $F$  = elektrochemisches Äquivalent =  $N\varepsilon$ .) Speziell für  $y_2 \ll 1$  (verdünnte Lösung) lässt sich statt (10a) setzen:

$$\mu_{(2,3)} = \frac{RT}{z_2} \ln y_2 + \text{Temperaturfunktion.} \quad (11b)$$

Für Konzentrations- und Potentialgefälle in dem angenommenen Kraftfeld folgt aus (9) und (10a) bzw. (8c)<sup>1)</sup>:

$$\frac{dy_2}{d\xi} = \frac{NK_a}{z_2 \frac{\partial \mu_{(2,3)}}{\partial y_2}} \quad (12)$$

$$\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2} = \frac{1}{|z_3| N\varepsilon} \cdot \frac{\partial \mu_3}{\partial y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi} \quad (13)$$

Zu diesem rein thermodynamischen Weg gibt es folgende parallel laufende kinetische Überlegung. Wir untersuchen die durch Konzentrationsgefälle, elektrisches Potentialgefälle und äusseres Kraftfeld bedingten Geschwindigkeitsanteile jeder Komponente und setzen für

<sup>1)</sup> Das Potentialgefälle  $\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_K$  ist an und für sich nicht messbar, solange die Potentialdifferenz zwischen verschiedenen Phasen sowie die chemischen Potentiale elektrisch geladener Bestandteile einzeln nicht gemessen werden können. Vgl. z. B. W. SCHOTTKY und H. ROTHE, loc. cit. E. LANGE und K. P. MIŠČENKO, loc. cit. J. N. BRÖNSTED, Z. physikal. Ch. (A) **143**, 301. 1929. E. A. GUGGENHEIM, J. physical Chem. **33**, 842. 1929. **34**, 1540. 1930. Bei der weiteren Rechnung fallen jedoch die einzeln nicht messbaren Grössen heraus.



den vorstehend berechneten Gleichgewichtszustand die Summe der Geschwindigkeitsanteile jeweils gleich Null.

1. Gegeben sei ein Mischkristall mit dem Konzentrationsgefälle  $\frac{dy_2}{d\xi}$ , zunächst ohne äusseres Kraftfeld. Dann wird in der Zeiteinheit eine gewisse Menge der Komponente von 1 in der  $\xi$ -Richtung sowie eine gewisse Menge 2 in der umgekehrten Richtung diffundieren. Wenn wir als Bezugssystem wie bei der Überföhrungszahl die äusseren (seitlichen) Kristallgrenzen verwenden, werden die transportierten Mengen von 1 und 2 wegen der verschiedenen Beweglichkeit im allgemeinen nicht gleich sein. Damit die Elektroneutralität erhalten bleibt, findet ein entsprechender Transport von 3 statt<sup>1)</sup>, ausgenommen, wenn die Beweglichkeit von 3 praktisch zu vernachlässigen ist, was meist der Fall ist. Wir rechnen jedoch zunächst mit dem allgemeinen Fall und setzen dementsprechend für 1 und 2 verschiedene Diffusionskoeffizienten  $D_1$  und  $D_2$  ein, die als solche empirisch ermittelt werden können. Die durch 1 cm<sup>2</sup> pro Sekunde in Richtung der  $\xi$ -Achse diffundierten Mengen sind gleich:

$$-D_1 \frac{dc_1}{d\xi} \quad \text{und} \quad -D_2 \frac{dc_2}{d\xi}.$$

Die durch Diffusion bedingten Geschwindigkeitsanteile  $w'_1$  und  $w'_2$  in Richtung der  $\xi$ -Achse (cm/sec) ergeben sich hieraus zu<sup>2)</sup>:

$$w'_1 = -\frac{D_1}{c_1} \cdot \frac{dc_1}{d\xi} \simeq \frac{D_1}{1-y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi}, \quad (14a)$$

$$w'_2 = -\frac{D_2}{c_2} \cdot \frac{dc_2}{d\xi} \simeq -\frac{D_2}{y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi}. \quad (14b)$$

Es sei besonders bemerkt, dass die Diffusionskonstanten rein phänomenologisch definierte Grössen sind und infolgedessen die Wirkung des dem Konzentrationsgefälle  $\frac{dy_2}{d\xi}$  zugeordneten „Diffusionspotentials“  $\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}}$  in den vorstehenden Formeln bereits mit enthalten ist.

<sup>1)</sup> Als treibende Kraft für die Wanderung von 3 ist teilweise das Diffusionspotential (vgl. unten) zu betrachten. <sup>2)</sup> Die Veränderung des Äquivalentvolumens  $\bar{v}$  mit  $y_2$  wird näherungsweise vernachlässigt. Dann ist nach (3):

$$\frac{1}{c_1} \cdot \frac{dc_1}{d\xi} \simeq \frac{1}{y_1} \cdot \frac{dy_1}{d\xi} = -\frac{1}{1-y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi}$$

und analog für Bestandteil 2. Die Vernachlässigung der Veränderlichkeit von  $\bar{v}$  ist auch in der Berechnung der Diffusionskonstanten von TUBANDT, REINHOLD und JOST mitenthalten.

2. Wie aus der letzten Bemerkung hervorgeht, ist für die Wirkung des Potentialgefälles im System mit äusserem Kraftfeld nur die Differenz

$$\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{K_1, K_2} - \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}}$$

in Richtung zu setzen; für die entsprechenden Anteile der Geschwindigkeiten wird erhalten:

$$w_1'' = -z_1 \varepsilon B_1 \left[ \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{K_1, K_2} - \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}} \right], \quad (15a)$$

$$w_2'' = -z_2 \varepsilon B_2 \left[ \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{K_1, K_2} - \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}} \right]. \quad (15b)$$

3. Für die Wirkung der Kräfte  $K_1$  und  $K_2$  lauten die Ausdrücke der Geschwindigkeitsanteile entsprechend:

$$w_1''' = B_1 K_1, \quad (16a)$$

$$w_2''' = B_2 K_2. \quad (16b)$$

Durch Addition von (14a), (15a) und (16a) bzw. (14b), (15b) und (16b) folgt die mittlere Gesamtgeschwindigkeit der Ionen 1 bzw. 2, die im Gleichgewicht gleich Null zu setzen ist:

$$\frac{D_1}{1-y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi} - z_1 \varepsilon B_1 \left[ \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{K_1, K_2} - \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}} \right] + B_1 K_1 = 0, \quad (17a)$$

$$- \frac{D_2}{y_2} \cdot \frac{dy_2}{d\xi} - z_2 \varepsilon B_2 \left[ \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{K_1, K_2} - \left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}} \right] + B_2 K_2 = 0. \quad (17b)$$

Zunächst soll das in vorstehenden Gleichungen auftretende Diffusionspotential  $\left(\frac{d\varphi}{d\xi}\right)_{\text{Diff}}$  eliminiert werden. Wir betrachten zu diesem Zweck folgende galvanische Kette:

Elektrode reversibel für Anion 3	Mischkristall $y_2 + dy_2$	Mischkristall $y_2$	Elektrode reversibel für Anion 3
Phasengrenzen: I	II	III	

Die EMK können wir entsprechend den drei Phasengrenzen in drei Teile zerlegen. Auf Grund der allgemeinen Formel für die Potentialdifferenz zwischen zwei Phasen (') und (') mit dem gemeinsamen Bestandteil  $i^1$ ):

$$\varphi'' - \varphi' = -\frac{1}{z_i F} \cdot (\mu_i'' - \mu_i'). \quad (18a)$$

ist für die Summe der Potentialsprünge I und III zu setzen:

$$\Delta\varphi^{(I)} + \Delta\varphi^{(III)} = -\frac{1}{|z_3| F} \cdot \frac{\partial \mu_3}{\partial y_2} \cdot dy_2. \quad (18b)$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. SCHOTTKY und H. ROTHE, loc. cit. E. LANGE und K. P. MIŠ-ČENKO, loc. cit.

Andererseits lässt sich die gesamte EMK  $dE$  angeben. Wenn die Ladung  $F$  in der Richtung I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III durch die Kette hindurchgeschickt wird, werden  $r_1$  Äquivalente des Salzes (1, 3) und  $r_2$  Äquivalente des Salzes (2, 3) von der Konzentration  $y_2 \rightarrow dy_2$  zur Konzentration  $y_2$  überführt. Die reversibel an das System zu leistende Arbeit  $FdE$  ist gleich der hierbei auftretenden Änderung des thermodynamischen Potentials  $G(=U-TS+pV)$ :

$$FdE = \left\{ -n_1 \frac{\partial \mu_{1,3}}{\partial y_2} - n_2 \frac{\partial \mu_{2,3}}{\partial y_2} \right\} dy_2. \quad (18c)$$

Gleichung (18c) wird durch  $F$  dividiert und hiervon (18b) subtrahiert. Man erhält so den Potentialsprung an der Stelle II, d. h. das Diffusionspotential:

$$d\varphi = A\varphi^{(II)} = \left\{ \frac{1}{z_3} \cdot \frac{\partial \mu_3}{\partial y_2} - \frac{n_1}{F} \cdot \frac{\partial \mu_{1,3}}{\partial y_2} - \frac{n_2}{F} \cdot \frac{\partial \mu_{2,3}}{\partial y_2} \right\} \cdot dy_2. \quad (18d)$$

In (18d) ist die DÜHEM-MARGULESsche Gleichung einzuführen:

$$y_1 \frac{\partial \mu_{1,3}}{\partial y_2} + y_2 \frac{\partial \mu_{2,3}}{\partial y_2} = 0. \quad (18e)$$

Als dann wird erhalten:

$$\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{\text{Diff}} = \left\{ \frac{1}{z_3} \cdot \frac{\partial \mu_3}{\partial y_2} - \frac{1}{F} \cdot \left( n_2 - \frac{y_2 n_1}{1 - y_2} \right) \cdot \frac{\partial \mu_{2,3}}{\partial y_2} \right\} \cdot \frac{dy_2}{d\xi}. \quad (18f)$$

Nach Einführung von (18f) könnten wir (17a) und (17b) nach  $\frac{dy_2}{d\xi}$  und  $\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2}$  auflösen und mit den früher erhaltenen Formeln (12) und (13) vergleichen, um hieraus  $D_1$  und  $D_2$  durch  $B_1$ ,  $B_2$  und  $B_3$  auszudrücken. Statt dessen können wir einfacher die Werte für  $\frac{dy_2}{d\xi}$  und  $\left( \frac{d\varphi}{d\xi} \right)_{K_1, K_2}$  aus (12) und (13) unmittelbar in (17a) und (17b) einführen und erhalten<sup>1)</sup>:

$$D_1 = \frac{|z_1| \cdot B_1 \cdot (|z_2| \cdot B_2 + |z_3| \cdot B_3)}{|z_1| \cdot y_1 B_1 + |z_2| \cdot y_2 B_2 + |z_3| \cdot B_3} \cdot \frac{y_2}{N} \cdot \frac{\partial \mu_{2,3}}{\partial y_2}, \quad (19a)$$

$$D_2 = \frac{|z_2| \cdot B_2 \cdot (|z_1| \cdot B_1 + |z_3| \cdot B_3)}{|z_1| \cdot y_1 B_1 + |z_2| \cdot y_2 B_2 + |z_3| \cdot B_3} \cdot \frac{y_2}{N} \cdot \frac{\partial \mu_{2,3}}{\partial y_2}. \quad (19b)$$

Unter den Voraussetzungen in Abschn. 2g ist es somit möglich, die Diffusionskonstanten eines Mischkristalls mit den Kationen 1 und 2

<sup>1)</sup> Auf Grund von (4) und (5) ist für die Überführungszahlen in (18f) zu setzen:

$$n_1 = \frac{|z_1| \cdot y_1 B_1}{|z_1| \cdot y_1 B_1 + |z_2| \cdot y_2 B_2 + |z_3| \cdot y_3 B_3}$$

und entsprechend für  $n_2$ . Ferner ist:  $F = N \cdot e$ .

und dem Anion 3 aus den Ionenbeweglichkeiten, d. h. aus elektrischem Leitvermögen und den Überführungszahlen zu berechnen. Im besonderen interessiert der Fall einer verdünnten Lösung des Salzes (2, 3) in dem Salz (1, 3). Dann gilt nach (11b):

$$\frac{\partial \mu_{(2,3)}}{\partial y_2} = \frac{RT}{z_2 y_2}. \quad (20)$$

Ist ferner die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions klein gegenüber denjenigen der Kationen, so ist das Glied  $B_3$  zu streichen. Gleichzeitig wird  $D_1 = D_2 = D$  (vgl. S. 146):

$$D = \frac{|z_1| \cdot B_1 \cdot B_2}{|z_1| \cdot y_1 B_1 + |z_2| \cdot y_2 B_2} \cdot \frac{RT}{N} \simeq B_2 \cdot \frac{RT}{N}. \quad (21)$$

Für den besonderen Fall, dass 1 und 2 zueinander isotop sind, also  $B_1 = B_2$ , hat  $D$  die Bedeutung der in Abschn. 2i erläuterten Selbstdiffusionskonstanten. Allgemein lässt sich noch zeigen, dass die Selbstdiffusionskonstante  $[D_i]$  eines Ions  $i$  in Mischkristallen beliebig komplizierter Zusammensetzung in der Form:

$$[D_i] = B_i \cdot \frac{RT}{N} \quad (22)$$

geschrieben werden kann, sofern die Voraussetzungen von Abschn. 2g zutreffen.

Man überzeugt sich leicht, dass die vorstehenden Formeln (19a) bis (21) auch für einen Mischkristall zweier Salze mit gemeinsamem Kation 3 und den Anionen 1 und 2 gelten (z. B.  $PbCl_2 + PbBr_2$ ).

#### 4. Anwendungen.

Die vorstehend abgeleiteten Gleichungen sind mit den von G. v. HEVESY<sup>1)</sup>, sowie von C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST<sup>2)</sup> benutzten Formeln zu vergleichen.

1. Die Gleichung für die Selbstdiffusionskonstante des reinen Salzes, ausgedrückt durch die Beweglichkeit des Ions 1 lautet nach (22) identisch mit den früheren Arbeiten<sup>3)</sup>:

$$[D_1^{(0)}] = B_1^{(0)} \cdot \frac{RT}{N}. \quad (23)$$

Der obere Index (0) zeigt an, dass zum Grenzfall  $y_1 \rightarrow 1$  überzugehen ist.

<sup>1)</sup> G. v. HEVESY, loc. cit.

<sup>2)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST,

loc. cit.

<sup>3)</sup> G. v. HEVESY, loc. cit. C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, loc. cit.

2. Zwischen Selbstdiffusionskonstante des Ions 1 und Diffusionskonstante eines zugesetzten Ions 2 ergibt sich speziell für einwertige Kationen 1 und 2 und praktisch fehlende Anionenbeweglichkeit die Beziehung:

$$[D_1] = \frac{y_1 B_1 + y_2 B_2}{B_2} \cdot D = \frac{y_2}{n_2} \cdot D. \quad (24)$$

Dies gilt zunächst für die Konzentration  $y_2$ . Reduktion auf  $y_2 = 0$  ergibt:

$$[D_1^{(0)}] = \frac{B_1^{(0)}}{B_1} \cdot [D_1] = \frac{\kappa^{(0)}}{\kappa} \cdot \frac{1 - y_2}{n_1} \cdot \frac{y_2}{n_2} \cdot D. \quad (25)$$

Die entsprechende Formel von C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST<sup>1)</sup> lautet in unserer Schreibweise:

$$[D_1^{(0)}] = \frac{\kappa^{(0)}}{\kappa} \cdot \frac{y_2}{n_2} \cdot D. \quad (26)$$

Der Unterschied gegenüber (23') ist praktisch bedeutungslos, da  $y_2 \cong 0.03$  und  $n_1 \cong 1$ .

Die Prüfung dieser zunächst heuristisch angenommenen Formeln haben TUBANDT, REINHOLD und JOST derart vorgenommen, dass sie die Selbstdiffusionskonstante einmal aus der Leitfähigkeit nach (23) das andere Mal aus Fremddiffusion und Überföhrungszahlen nach (26) berechneten. Die aus Fremddiffusion abgeleiteten Selbstdiffusionskonstanten sind im allgemeinen um 25 bis 50 % kleiner als die aus der Leitfähigkeit berechneten Werte, während nach Abschnitt 2g höchstens eine Abweichung im umgekehrten Sinne zu erwarten wäre. Da die Fehlergrenzen der zugrunde liegenden Messungen schwer abzuschätzen sind, kann man die grössenordnungsmässige Übereinstimmung der nach (23) und (26) berechneten Zahlen zunächst als Bestätigung der in Abschn. 2g eingeföhrten Voraussetzungen ansehen.

Ferner haben G. v. HEVESY und W. SEITH<sup>2)</sup> die Selbstdiffusion der Bleionen in Bleijodid mit Hilfe von radioaktiven Isotopen gemessen und finden ebenfalls annähernde Übereinstimmung mit den aus Leitfähigkeit und Überföhrungszahl berechneten Werten. Besonders bemerkenswert ist, dass in Bleijodid sowohl Kationen wie Anionen beweglich sind.

<sup>1)</sup> C. TUBANDT, H. REINHOLD und W. JOST, loc. cit., S. 280., Gleichung (1).

<sup>2)</sup> G. v. HEVESY und W. SEITH, loc. cit.



### Zusammenfassung.

Für Mischkristalle fester Salze vom Typus  $AgJ + CuJ$  oder  $PbCl_2 + PbBr_2$  wird eine Formel abgeleitet, um aus Leitfähigkeit und Überföhrungszahlen bzw. aus den Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen den Diffusionskoeffizienten zu berechnen. Aus der Leitfähigkeit von reinen festen Salzen mit ausschliesslicher Kation- oder Anionleitung kann ferner die Selbstdiffusionskonstante des leichter beweglichen Ions abgeleitet werden. Die von G. v. HEVESY sowie von TUBANDT, REINHOLD und JOST benutzten Formeln werden bestätigt.

Voraussetzung ist, dass die Bewegungen der einzelnen Ionen im wesentlichen unabhängig voneinander erfolgen (keine gemeinsame Wanderung von Kation + Anion, keine gegenseitige Platzvertauschung benachbarter Kationen bzw. Anionen). Die annähernde Bestätigung der abgeleiteten Formel durch experimentelle Daten kann auch als Bestätigung dieser Voraussetzung angesehen werden.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts d. Universität.

# Kristallbau der Verbindung $Fe_2B$ .

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 11. 30.)

Für  $Fe_2B$  wird eine neue Struktur aufgestellt, die aus Raumerfüllungsgründen wahrscheinlicher als die von WEVER und MÜLLER angenommene Struktur ist, und gleichzeitig die beobachtete Intensitätsverteilung besser erklärt.

F. WEVER und A. MÜLLER<sup>1)</sup> haben neulich eine Untersuchung über das System Eisen—Bor veröffentlicht, in welcher auch die Resultate einer Strukturbestimmung von  $Fe_2B$  wiedergegeben werden<sup>2)</sup>. Die von ihnen angegebene Struktur scheint aus Raumerfüllungsgründen ziemlich unwahrscheinlich und der Verfasser hat sie darum einer Prüfung unterworfen, wobei es sich zeigte, dass sie revidiert werden muss.

$Fe_2B$  kristallisiert raumzentriert tetragonal mit 4  $Fe_2B$  in der Elementarzelle. Gemäss BJURSTRÖM und ARNFELT<sup>3)</sup> ist die Länge der  $a$ -Achse  $5.099 \text{ \AA}$  und die Länge der  $c$ -Achse  $4.240 \text{ \AA}$ . WEVER und MÜLLER geben die Werte  $a = 5.078 \pm 0.005 \text{ \AA}$  und  $c = 4.223 \pm 0.005 \text{ \AA}$  an. Der Unterschied ist ja für die Strukturbestimmung ohne Belang. Im folgenden werden die ersteren Werte bei allen Abstandsberechnungen benutzt.

WEVER und MÜLLER finden für  $Fe_2B$  die Raumgruppe  $V_{11}^{11}$ . Sie bringen die Eisenatome in einer achtzähligen Punktlage unter mit zwei Freiheitsgraden auf den Spiegelebenen  $(1\ 1\ 0)_0$  und  $(1\ 1\ 0)_0$  und mit den Koordinaten:

$$\begin{array}{ll} m, m, p; & m, \bar{m}, p; \\ m + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}; & m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - m, p + \frac{1}{2}; \\ \bar{m}, \bar{m}, p; & \bar{m}, m, \bar{p}; \\ \frac{1}{2} - m, \frac{1}{2} - m, p + \frac{1}{2}; & \frac{1}{2} - m, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p. \end{array}$$

<sup>1)</sup> F. WEVER und A. MÜLLER, Z. anorg. Ch. **192**, 317, 1930. <sup>2)</sup> Vorläufig ist die Struktur von  $Fe_2B$  schon in Z. techn. Physik **10**, 137, 1929 von WEVER mitgeteilt worden. <sup>3)</sup> T. BJURSTRÖM und H. ARNFELT, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 469, 1929.

Die Werte der Parameter  $m$  und  $p$  berechnen sie zu  $\frac{1}{6}$  bzw.  $\frac{1}{5}$ .

Sie nehmen weiter an, dass die Boratome in zwei zweizähligen Lagen liegen, mit den Koordinaten

$$0\ 0\ 0; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}; \text{ bzw. } 0\ 0\ \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0.$$

Was bei der von WEVER und MÜLLER angegebenen Struktur auffällt, ist der kleine Raum, der zur Verfügung der Boratome steht. Zwei Boratome ( $0\ 0\ 0$  und  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ) liegen in der Mitte der von den Eisenatomen gebildeten, bei den angenommenen Parameterwerten regulären Tetraedern, wo sie sehr wenig Platz haben. Die anderen zwei Boratome liegen in der Mitte von nichtregulären Tetraedern, wo der Raum nicht viel grösser ist.

Für die erstgenannten Boratome werden die Zentralabstände zu den nächsten Eisenatomen gleich  $1.471\ \text{\AA}$  und für die zwei anderen gleich  $1.746\ \text{\AA}$ . Um bei der Abschätzung des Boratomradius nicht einen zu grossen Wert des Eisenatomradius zu verwenden, wählen wir für letzteren die Hälfte des kürzesten Eisenatomabstands der Struktur, nämlich  $2.401\ \text{\AA}$ . Der Eisenatomradius ist also mindestens  $1.20\ \text{\AA}$  und der Boratomradius höchstens  $1.47 - 1.20 = 0.27\ \text{\AA}$ . Die Kleinheit dieses Wertes schliesst diese Strukturmöglichkeit völlig aus.

Die Grösse des Boratomradius ist freilich noch nicht mit Sicherheit bekannt. In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> kam der Verfasser zu dem Ergebnis, dass ein Radiuswert von  $0.8$  bis  $0.9\ \text{\AA}$  wahrscheinlich ist. In der Elementreihe  $Li, Be, B, C, N, O$ , wo die Atomradien mit Ausnahme für  $B$  alle bekannt sind, zeigen diese eine ziemlich kontinuierliche Kontraktion mit steigender Ordnungszahl. Es ist darum sehr wahrscheinlich, dass  $r_B$  sich zwischen  $r_{Be} = 1.12\ \text{\AA}$ <sup>2)</sup> und  $r_C = 0.79\ \text{\AA}$  einordnet; wahrscheinlich ist  $r_B$  dabei nicht weit vom Mittel zwischen  $r_{Be}$  und  $r_C$ , d. h.  $0.95\ \text{\AA}$ , entfernt. Eine solche Annahme ist um so wahrscheinlicher, als in der analogen Reihe  $Na-S$  der Radiuswert von  $Al$  sich zwischen den Radiuswerten von  $Mg$  und  $Si$  befindet.

Auch zeigen die Untersuchungen von Bandenspektren, dass  $r_B$  ungefähr mitten zwischen  $r_{Be}$  und  $r_C$  liegen muss, obwohl man in diesem Fall nicht die Absolutwerte mit den aus Kristallstrukturen

<sup>1)</sup> G. Hägg, Z. physikal. Ch. (B) 6, 227. 1929. <sup>2)</sup> In dem erwähnten Aufsatz wurde ein von GOLDSCHMIDT aus  $BeO$  unter Voraussetzung von nichtionisierten Atomen berechneter Radiuswert von  $1.05\ \text{\AA}$  angenommen. Da diese Voraussetzung zweifelhaft scheint, ist hier der Radiuswert aus dem kürzesten Atomabstand in metallischem Beryllium berechnet.

erhaltenen vergleichen kann. Die einzige Borverbindung, die untersucht worden ist, ist  $BO$ , wo ein Kernabstand von  $1.29 \text{ \AA}$  gefunden wurde<sup>1)</sup>. Die Zwischenstellung des Boratoms ergibt sich beim Vergleich mit den bandenspektroskopisch ermittelten Kernabständen von  $BeO$  und  $CO$ , die  $1.35 \text{ \AA}$  bzw.  $1.19 \text{ \AA}$  betragen.

Aus HASSELS Messungen an  $BN$ <sup>2)</sup> erhält man  $r_B = 0.78 \text{ \AA}$ , wenn man den wahrscheinlichsten Parameterwert  $0.05$  benutzt und  $r_N = 0.71 \text{ \AA}$  setzt.

Die Tatsache, dass in der festen Lösung von Bor in Eisen, die Boratome die Eisenatome substituieren, während bei den analogen Lösungen von Kohlenstoff und Stickstoff die Metalloidatome addiert werden, spricht auch dafür, dass die Dimensionen der Boratome grösser als die der Kohlenstoff- und Stickstoffatome sind.

Alle Erfahrungen zeigen also, dass man einen Boratomradius von mindestens  $0.77 \text{ \AA}$  ( $= r_c$ ) und höchstens  $1.12 \text{ \AA}$  ( $= r_B$ ) erwarten muss, wobei der wahrscheinlichste Wert sich wohl etwa in der Mitte zwischen diesen beiden Werten befindet.

Wenn man die von WEVER und MÜLLER angegebenen Eisenatomlagen als richtig annähme, könnte man erst versuchen, durch eine Veränderung der Boratomlagen eine wahrscheinlichere Struktur zu bekommen. Da aber nach der Meinung des Verfassers auch diese Eisenatomlagen berichtigt werden müssen, ist es am besten, diese Frage zuerst aufzunehmen.

Der Verfasser hat die von BJURSTRÖM und ARNFELT aufgenommenen Pulverphotogramme von  $Fe_2B$  neu gemessen und auch neue Photogramme unter Benutzung von  $Cr\text{-}K$ -Strahlung hergestellt. Dabei sind einige neue  $Fe_2B$ -Linien gefunden worden, die in der Tabelle von BJURSTRÖM und ARNFELT nicht aufgenommen sind, obwohl sie gut sichtbar waren. Eine neue Intensitätsabschätzung ist auch vorgenommen worden. Alle beobachteten Linien sowie ihre relativen Intensitäten sind in der Tabelle 1 aufgenommen. Es ist leicht ersichtlich, wie das grosse Auflösungsvermögen der Fokussierungskameras eine weitaus sicherere Indizierung gestattet als es bei den Aufnahmen von WEVER und MÜLLER der Fall ist.

Bei der Strukturdiskussion konnten für die Eisenatome in den raumzentriert tetragonalen Raumgruppen nur eine achtzählige Lage

<sup>1)</sup> Vgl. MECKE, „Bandenspektren“ im Handb. d. Physik 21.  
Norsk Geol. Tidskr. 9, 266. 1926.

<sup>2)</sup> O. HASSEL.

Tabelle 1. Berechnete Intensitäten für  $m = \frac{1}{6}$  und  $p = \frac{1}{5}$   
bzw.  $\frac{1}{4}$  unter Nichtberücksichtigung der Boratome.

$hkl$	Beob- achtete Intensi- täten	Berechnete Intensitäten für		$hkl$	Beob- achtete Intensi- täten	Berechnete Intensitäten für	
		$p = \frac{1}{5}$	$p = \frac{1}{4}$			$p = \frac{1}{5}$	$p = \frac{1}{4}$
110	s.	11	11	400	s.	4.0	4.0
101	0	6.5	0	213	} st. {	15	36
200	m.	17	17	330		16	16
002	m.	15	22	411	st.	33	36
211	st.	82	90	420	s.s.	2.0	2.0
112	s.	15	4.0	402	s.+	5.2	8.0
220	s. - <sup>1)</sup>	2.0	2.0	303	0	21	0
202	m.	7.9	12	004	s.	0.77	8.0
310	m.	12	12	332	st.	21	32
301	0	4.3	0	114	s.s.	16.5	2.0
222	s.s.	7.5	2.0	422	s.s.	15	4.0
103	0	5.2	0	323	0	10.5	0
321	0	1.5	0	204	s.	0.76	8.0
312	m.	10.5	16				

in  $S_4^2$  sowie eine achtzählige Lage in  $V_d^{11}$  nicht ausgeschlossen werden. Die Lage in  $V_d^{11}$ , die mit der von WEVER und MÜLLER für die Eisenatome angenommenen Punktlage (siehe S. 152) identisch ist, besitzt zwei Freiheitsgrade und ist ein Spezialfall (für  $x=y$ ) der Lage in  $S_4^2$  mit drei Freiheitsgraden. Da für die Lage in  $V_d^{11}$  zwei Parameterwerte gefunden wurden, die die beobachteten Intensitäten erklären, war eine Diskussion der allgemeineren Lage in  $S_4^2$  nicht notwendig.

Es ist also festgestellt, dass die Eisenatome, wie schon WEVER und MÜLLER angenommen haben, die auf S. 152 angegebene achtzählige Lage in der Raumgruppe  $V_d^{11}$  einnehmen. Wegen des geringen Streuvermögens der Boratome im Vergleich zu den Eisenatomen wurde bei der Bestimmung der zwei Parameterwerte dieser Punktlage die Wirkung der Boratome zuerst nicht berücksichtigt. Die Bestimmung des Parameterwerts  $m$  wurde mit Hilfe der Intensitäten der Prismenreflexe ausgeführt, und gab einen Wert, der zwischen 0.165 und 0.175 liegen muss. Der von WEVER und MÜLLER angenommene Wert  $\frac{1}{6} = 0.167$  liegt also innerhalb dieser Grenzen.

<sup>1)</sup> Mit  $Fe$ -K-Strahlung fällt  $\alpha 220$  mit  $\beta 202$  zusammen, aber mit  $Cr$ -K-Strahlung kann man die zwei Linien unterscheiden.



Bei der Festlegung des zweiten Parameters  $p$  wurde darum der Wert  $m = \frac{1}{6}$  angenommen. Hier wurden aber mit dem von WEYER und MÜLLER angegebenen Wert  $p = \frac{1}{5}$  die beobachteten Intensitäten nicht befriedigend wiedergegeben. Ein Wert von  $p = \frac{1}{4}$  gab aber die beobachteten Intensitäten ausgezeichnet wieder. In der Tabelle 1 werden die für die  $p$ -Werte  $\frac{1}{5}$  und  $\frac{1}{4}$  berechneten Intensitäten verglichen<sup>1)</sup>. Dass WEYER und MÜLLER mit den für  $p = \frac{1}{5}$  berechneten Intensitäten zufrieden waren, beruht wohl auf der schon erwähnten Tatsache, dass sie eine grosse Anzahl von Reflexen nicht sicher indizieren konnten.

Der Wert  $p = \frac{1}{4}$  gibt eine sehr gleichmässige Raumerfüllung. Das ganze Gitter kann aus einem System von zusammenhängenden Tetraedern aufgebaut werden, die alle beinahe vollkommen gleich sind. Man braucht nur ein idealisiertes aus lauter identischen Tetraedern aufgebautes Eisenatomgitter äusserst wenig zu deformieren, um das vorhandene Gitter zu bekommen.

Die idealisierten Tetraeder besitzen tetragonale Symmetrie ( $V_d$ ); der Winkel im Symmetriepan zwischen zwei Flächen ist  $60^\circ$ . Die vier längeren Kanten bekommen die Länge  $\frac{\sqrt{5}}{2}$  im Verhältnis zu den zwei kürzeren. In Fig. 1a ist ein solches Tetraeder gezeichnet. Aus solchen Tetraedern kann man also ein Eisenatomgitter aufbauen, von welchem sich das tatsächliche Gitter nur durch eine sehr geringfügige Deformation unterscheidet. Eine kurze Diskussion der geometrischen Eigenschaften dieses Idealgitters und ein Vergleich mit den Verhältnissen des vorhandenen Gitters scheint für die Erfassung der Geometrie des letzteren hier angebracht zu sein.

Die Gruppierung der Eisenatome um jede 110-Fläche des Idealgitters erhält man, wenn man die Idealtetraeder so aneinander

<sup>1)</sup> Die berechneten Intensitäten sind aus der Formel  $I = S \cdot \frac{Z(1 + \cos^2 \theta)}{\sin^2 \frac{\theta}{2} \cdot \cos \frac{\theta}{2}}$

erhalten, wo  $S$  der Strukturfaktor,  $Z$  der Häufigkeitsfaktor und  $\theta$  der Abbeugungswinkel ist. Für alle Abbeugungswinkel  $> 90^\circ$  ist  $\theta$  konstant und gleich  $90^\circ$  gesetzt.

stellt, wie es Fig. 2 zeigt. Werden alle  $110$ - und  $1\bar{1}0$ -Flächen in dieser Weise von Eisenatomen umgeben, so ist das ganze Idealgitter fertig gebaut. Wird also das abgebildete Tetraedersystem von gleichen Systemen in den gestrichelten Linien senkrecht geschnitten, so liegt also in jeder Tetraederecke ein Eisenatom.

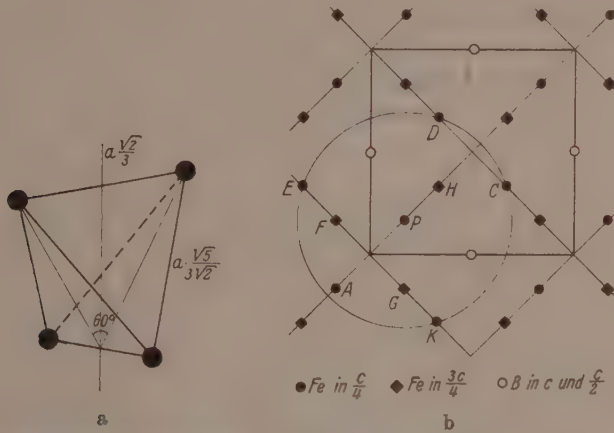


Fig. 1. a) Idealisiertes  $Fe$ -Tetraeder. b) Atomlagen von  $Fe_2B$  auf  $(001)$  projiziert.

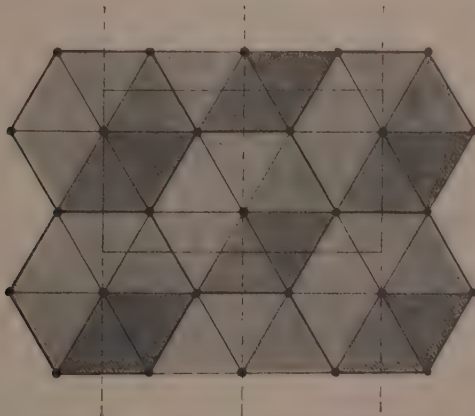


Fig. 2. Anordnung von idealisierten  $Fe$ -Tetraedern, deren Zentren in derselben  $110$ -Fläche liegen. Eine Elementarfläche ist angedeutet. In den gestrichelten Linien wird dieses Tetraedersystem von gleichen Systemen, die also die Flächen  $110$  enthalten, senkrecht geschnitten.

Ein in dieser Weise aufgebautes Gitter ist natürlich nur für ein bestimmtes Achsenverhältnis und bestimmte Parameterwerte möglich. Es ist leicht zu zeigen, dass das Achsenverhältnis  $\frac{c}{a}$  gleich  $\sqrt{\frac{2}{3}} = 0.8165$  sein muss, während man, wenn man die auf S. 152 gegebene Punktlage voraussetzt, den Parametern  $m$  und  $p$  die Werte  $\frac{1}{6}$  bzw.  $\frac{1}{4}$  zuteilen muss. Das bei  $Fe_2B$  gemessene Achsenverhältnis beträgt 0.8315, während die wahrscheinlichsten Parameterwerte eben  $\frac{1}{6}$  bzw.  $\frac{1}{4}$  sind. Das von  $\sqrt{\frac{2}{3}}$  etwas abweichende Achsenverhältnis schliesst also das vollkommen ideale Gitter aus. Die Abweichung ist doch so klein, dass mit den genannten wahrscheinlichsten Parametern nur eine geringe Deformation des Idealgitters verursacht wird<sup>1)</sup>.

Um eine Auffassung über die Deformation zu bekommen, vergleichen wir das tatsächliche Gitter mit einem Idealgitter mit derselben Länge der  $a$ -Achse. Die Deformation des ersteren wird also als die Folge einer Verlängerung der  $c$ -Achse betrachtet. Eine Projektion auf 0 0 1 wird für die beiden Gitter identisch. Fig. 1b zeigt eine solche Projektion.

Wir greifen jetzt ein beliebiges Eisenatom heraus, z. B.  $P$  in Fig. 1b, das in der Höhe  $\frac{c}{4}$  liegt. In der Idealstruktur hat  $P$  gleichen Abstand von drei Nachbaratomen, nämlich  $A$  in der Höhe  $\frac{c}{4}$  und zwei Atomen in den Höhen  $\frac{3c}{4}$  und  $-\frac{c}{4}$ , die sich beide in  $H$  projizieren. Der Abstand entspricht dem kürzesten Abstand  $Fe-Fe$  im Gitter und ist gleich der Länge der kürzeren Tetraederseiten  $= \frac{a\sqrt{2}}{3}$ . Die drei Atome liegen in derselben 1 1 0-Fläche wie  $P$  und die Richtungen von  $P$  nach ihnen bilden  $120^\circ$  miteinander.

1) T. BJURSTRÖM hat bei einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung gefunden, dass  $Ni_2B$  isomorph mit  $Fe_2B$  ist. Die Dimensionen sind  $a = 4.983 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.240 \text{ \AA}$  und das Achsenverhältnis demnach 0.8509. Die Deformation ist also ein wenig grösser als bei  $Fe_2B$ . Die relativen Linienintensitäten stimmen vollkommen mit den für  $Fe_2B$  beobachteten überein. Unter Voraussetzung der im folgenden für  $Fe_2B$  festgelegten Boratomlagen wird der Boratomradius in  $Ni_2B$  gleich  $0.96 \text{ \AA}$ .

In einem Idealgitter mit  $a = 5.099 \text{ \AA}$  wäre also der kürzeste Atomabstand  $\frac{a\sqrt{2}}{3} = 2.404 \text{ \AA}$ . In dem wirklichen  $Fe_2B$ -Gitter hat der Abstand  $PA$  diesen Wert, während der Abstand von  $P$  zu den zwei Atomen  $H$  gleich  $\frac{1}{6} \sqrt{2a^2 + 9c^2} = 2.437 \text{ \AA}$ , also etwas grösser ist.

In längeren aber untereinander gleichen Abständen von  $P$  kommen im Idealgitter acht Atome vor, nämlich  $K, C, D, E$ , sowie zwei Atome, die in  $F$ , und zwei Atome, die in  $G$  projiziert sind. Der Abstand von  $P$  zu diesen acht Atomen ist gleich den längeren Tetraederseiten  $= a \cdot \frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$ . Im Idealgitter mit  $a = 5.099 \text{ \AA}$  wird dieser Abstand  $= 2.687 \text{ \AA}$ . In dem wirklichen  $Fe_2B$ -Gitter haben die Abstände  $PK, PC, PD$  und  $PE$  diese Länge, während die vier Abstände zu den zwei in  $F$  und den zwei in  $G$  projizierten Atomen etwas länger, und zwar gleich  $\frac{1}{6} \sqrt{4a^2 + 9c^2} = 2.717 \text{ \AA}$ , sind.

Man sieht also, dass die Deformation des Idealgitters sehr gering ist. Zusammenfassend kann man sagen, dass jedes Eisenatom im  $Fe_2B$ -Gitter von drei anderen Eisenatomen in beinahe gleichen Abständen umgeben ist, während acht andere Eisenatome weiter entfernt, aber auch in untereinander fast gleichen Abständen liegen. Der kürzeste Zentralabstand  $Fe-Fe$  beträgt  $2.404 \text{ \AA}$ . Betrachtet man die Eisenatome als kugelförmig, so wird ihr Wirkungsradius  $1.20 \text{ \AA}$ .

Es erhebt sich jetzt die Frage, wie die Boratome gelagert sind. Da sie wegen ihres geringen Streuvermögens nur einen relativ kleinen Einfluss auf die Linienintensitäten ausüben können, ist es a priori nicht sicher, dass das kombinierte Eisen-Borgitter derselben Raumgruppe wie das Eisenatomgitter angehört. Könnte man die Boratome in derselben Raumgruppe wie die Eisenatome unter gleichzeitiger Erfüllung von allen Ansprüchen an Raumerfüllung und Intensitätsverteilung unterbringen, so wäre eine solche Struktur doch wahrscheinlicher als jede andere, wo die Raumgruppe durch die Hinzufügung der Boratome verändert werden muss. In der Tat ist dies auch hier gelungen.

In  $V_a^{11}$  gibt es vier Möglichkeiten für das Unterbringen von vier Atomen. Entweder sind alle gleichwertig in einer von den vierzähligen Lagen  $\frac{1}{2} 0 0$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ ,  $0 \frac{1}{2} 0$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$  (Lage I) oder  $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ ,  $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$  (Lage II) verteilt, oder sie nehmen zwei zweizählige Lagen mit den

Koordinaten  $0\ 0\ 0$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$  und  $0\ 0\ \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$  (Lage III) ein. Als vierte Möglichkeit besetzen sie eine vierzählige Lage mit einem Freiheitsgrad und den Koordinaten  $0\ 0\ u$ ;  $0\ 0\ \bar{u}$ ;  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ,  $u + \frac{1}{2}$ ;  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2} - u$  (Lage IV).

Aus Raumerfüllungsgründen ist Lage I bei weitem am wahrscheinlichsten. Jedes Boratom ist hier von acht Eisenatomen in gleichen Abständen  $= \frac{1}{12} \sqrt{20a^2 + 9c^2} = 2.176\ \text{\AA}$  umgeben. Mit dem oben erhaltenen Eisenatomradius von  $1.20\ \text{\AA}$  besitzt also jedes Boratom unter Voraussetzung sich berührender sphärischer Atome einen Radius von  $0.97\ \text{\AA}$ , also einen sehr wahrscheinlichen Wert.

In Lage II ist jedes Boratom von vier Eisenatomen in gleichen Abständen  $\frac{a\sqrt{5}}{6} = 1.900\ \text{\AA}$  umgeben. Der Boratomradius kann also hier höchstens  $0.70\ \text{\AA}$  betragen. In Lage III, welche analog mit der von WEVER und MÜLLER für die Boratome gewählten Lage ist, ist jedes Boratom von vier Eisenatomen in gleichen Abständen von  $\frac{1}{12} \sqrt{8a^2 + 9c^2} = 1.603\ \text{\AA}$  umgeben. Hier kann also der Boratomradius höchstens  $0.40\ \text{\AA}$  sein. In Lage IV muss der Boratomradius noch kleiner sein und ausserdem werden die Lagen der Boratome in bezug auf das Eisenatomgitter sehr unwahrscheinlich.

Lage I ist also aus Raumerfüllungsgründen die wahrscheinlichste, ja man kann sogar sagen, die einzig mögliche Lage. Die Intensitätsdiskussion spricht auch bestimmt zugunsten dieser Lage.

In der Tabelle 2 sind die beobachteten Intensitäten mit denen für die Lagen I bis III berechneten verglichen. Lage IV zu diskutieren hat keinen Zweck, da man sie bestimmt aus Raumerfüllungsgründen ausschliessen kann. Die Intensitäten sind für das gesamte  $Fe_2B$ -Gitter berechnet, unter Voraussetzung der Werte  $\frac{1}{6}$  und  $\frac{1}{4}$  für die Eisenatomparameter.

Die verschiedenen Lagerungsmöglichkeiten bewirken, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, nicht unbeträchtliche Intensitätsvariationen. Um zwischen den drei Möglichkeiten zu unterscheiden, sind die Intensitäten von benachbarten Linien verglichen, welche relativ zueinander grosse Intensitätsschwankungen bei Variation der Boratomlagen zeigen. In der Tabelle 3 sind einige solche Vergleiche zusammengestellt.



Tabelle 2.

Berechnete Intensitäten für verschiedene Boratomlagen.

$hkl$	Beobachtete Intensitäten	Berechnete Intensitäten mit Boratomen in Lage		
		I	II	III
110	s.	4.2	4.2	20
101	0	0	0	0
200	m.	11	11	11
002	m.	18	27	18
211	st.	90	90	90
112	s.	7.7	1.5	1.5
220	s.—	3.8	3.8	3.8
202	m.	17	7.8	17
310	m.	17	17	7.8
301	0	0	0	0
222	s.s.	0.76	3.8	0.76
103	0	0	0	0
321	0	0	0	0
312	m.	10	23	23
400	s.	2.6	2.6	2.6
213	} st. {	36	36	36
330		13	13	19
411		36	36	36
420	ss.	3.8	3.8	3.8
402	s.+	11	5.2	11
303	0	0	0	0
004	s.	9.6	9.6	9.6
332	st.	38.5	26	26
114	ss.	0.76	0.76	3.8
422	ss.	1.5	7.7	1.5
323	0	0	0	0
204	s.	5.2	5.2	5.2

Tabelle 3.

Intensitätsvergleich	Resultierender Ausschluss von Lage
112 > 220	II und III
202 = 310	II und III
402 > 004	II
114 wenig schwächer als 422	II und III
422 < 204	II

Die Lagen II und III werden also ausgeschlossen und die Lage I bleibt übrig.

Da also sowohl die geometrischen Verhältnisse wie die beobachteten Intensitäten für Lage I sprechen, kann diese Lage als festgestellt angesehen werden. Die Struktur von  $Fe_2B$  ist dadurch vollständig bestimmt worden.

Jedes Boratom ist also in gleichen Abständen von  $2 \cdot 176 \text{ \AA}$  von acht Eisenatomen umgeben und als Radiuswert der Boratome ergibt sich daraus  $0.97 \text{ \AA}^1$ ).

Da die vier Boratome der Elementarzelle strukturell gleichwertig sind, hat die Formel  $Fe_4B_2$ , die WEVER und MÜLLER auf Grund ihrer Strukturannahme verwendet haben, keine Begründung.

### Zusammenfassung.

$Fe_2B$  kristallisiert tetragonal raumzentriert in der Raumgruppe  $V_d^{11}$  mit 4  $Fe_2B$  in der Elementarzelle. Die Eisenatome nehmen eine acht-zählige Punktlage mit den Koordinaten

$$\begin{array}{ll} m, m, p; & m, \bar{m}, p; \\ m + \frac{1}{2}, m + \frac{1}{2}, p + \frac{1}{2}; & m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - m, p + \frac{1}{2}; \\ \bar{m}, \bar{m}, p; & \bar{m}, m, \bar{p}; \\ \frac{1}{2} - m, \frac{1}{2} - m, p + \frac{1}{2}; & \frac{1}{2} - m, m + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - p. \end{array}$$

ein. Die Parameterwerte sind  $m = \frac{1}{6}$  und  $p = \frac{1}{4}$ .

Die Boratome besetzen eine vierzählige Lage mit den Koordinaten

$$\frac{1}{2} 0 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} 0; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}.$$

Die Eisenatome befinden sich demgemäss in den Ecken von Tetraedern, die ein sehr gleichmässiges System bilden. In den grössten Lücken zwischen diesen Tetraedern befinden sich die Boratome, die von acht Eisenatomen in gleichen Abständen umgeben sind.

Die Struktur ergibt einen Boratomradius von  $0.97 \text{ \AA}$ .

<sup>1)</sup> Die von HENDRICKS und KOSTING (Z. Krist. 74, 511, 1930) für  $FeB$  gegebene Struktur ist wohl hiernach wenigstens bezüglich der Boratomlagen zweifelhaft. Sie erhalten nämlich einen  $Fe-B$ -Abstand von nur  $1.70 \text{ \AA}$ , einem Boratomradius von höchstens  $0.50 \text{ \AA}$  entsprechend. Bei einer Verbindung wie diese, die die gleiche Anzahl von  $Fe$ - und  $B$ -Atomen enthält, scheint es auch nicht rätlich, wie HENDRICKS und KOSTING getan haben, ganz vom Streuvermögen der  $B$ -Atome abzusehen.

# Theorie der geordneten Mischphasen.

Von

Carl Wagner und Walter Schottky.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 11. 30.)

1. Problemstellung. — 2. Modellvorstellungen für den Aufbau geordneter Mischphasen. — 3. Ableitung der Gleichungen für die chemischen Potentiale und Aktivitäten der Komponenten in geordneten Mischphasen. a) Allgemeiner Ansatz. b) Lösungen unter Berücksichtigung je zweier Fehlordnungsmöglichkeiten. c) Besprechung einiger Komplikationen. — 4. Allgemeine thermodynamische Anwendungen. — 5. Die Veränderlichkeit der Gitterkonstanten geordneter Mischphasen mit der Zusammensetzung. — 6. Die Veränderlichkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes metallischer geordneter Mischphasen mit der Zusammensetzung. — 7. Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Fehlordnungstheorie. — 8. Beispiele für geordnete Mischphasen mit Leerstellen im Teilgitter der einen Komponente als überwiegender Fehlordnungsmöglichkeit. a) Allgemeines. b) (3)-Uran-(8)-oxyd. — 9. Beispiele für die Berechnung des Fehlordnungsgrades geordneter Mischphasen aus experimentellen Daten. a) Allgemeines. b) Die  $\gamma'$ -Phase des Systems Eisen-Stickstoff (Verbindung  $Fe_4N$ ). c) Intermediäre Kristallart im System Quecksilber-Zink. d) Intermediäre Kristallart im System Gold-Quecksilber. e) Geordnete Mischphase  $AuCu$ . — Zusammenfassung.

## 1. Problemstellung.

Bei einem Zweistoffsystem sind die flüssigen Phasen der beiden Komponenten bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck entweder in allen Verhältnissen mischbar (z. B. Wasser—Alkohol) oder nur beschränkt mischbar (z. B. Wasser—Anilin); d. h. innerhalb eines gewissen Konzentrationsbereichs ist die einheitliche Mischphase nicht stabil und es tritt stattdessen ein Gemenge zweier flüssiger Phasen auf. Auch für den festen Aggregatzustand finden wir dieselben Erscheinungen, hier sogar als Regel, dass die gegenseitige Löslichkeit sehr gering und die sogenannte Mischungslücke dementsprechend sehr gross ist.

In Fig. 1 ist der stabile Zustand eines derartigen Systems graphisch als Funktion des Molenbruchs  $x_2$  der Komponente 2 von links nach rechts fortschreitend dargestellt. Ausgehend von der reinen Komponente 1 ( $x_2 = 0$ ) haben wir eine Kristallart  $\alpha$ , die bei Zusatz des Bestandteils 2 diesen bis zu einer gewissen Grenze löst. Analog finden wir eine Kristallart  $\beta$  der reinen Komponente 2, die ebenfalls

die Komponente 1 beschränkt aufnimmt. In einem mittleren Konzentrationsbereich ist keine der beiden Phasen ohne die andere stabil und wir finden ein mechanisches Gemenge der beiden Kristallarten  $\alpha$  und  $\beta$  der beiden Grenzkonzentrationen.

In zahlreichen Fällen wird aber auch beobachtet, dass bei gewissen mittleren Konzentrationen neue einheitliche Phasen (intermediäre Kristallarten) auftreten, für die vielfach die Bezeichnung „chemische Verbindung“ üblich ist, sofern ihre Zusammensetzung ungefähr einem einfach ganzzahligen Verhältnis entspricht. Eine

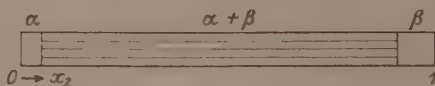


Fig. 1. Schematische Darstellung für das Auftreten einer Mischungslücke in einem Zweistoffsystem.

schematische Abbildung gibt Fig. 2. Ausgehend von der reinen Komponente 1 haben wir zunächst die Kristallart  $\alpha$ , in der sich die Komponente 2 bis zu einer gewissen Grenze löst. Analoges gilt für die andere Seite des Diagramms (Kristallart  $\gamma$ ). In einem mittleren Konzentrationsbereich ist eine neue intermediäre Kristallart  $\beta$  als homogene Phase stabil<sup>1)</sup>. Rechts und links davon liegen Gebiete, in

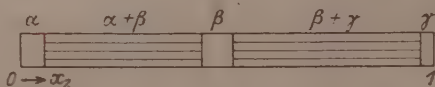


Fig. 2. Schematische Darstellung für das Auftreten intermediärer Kristallarten in einem Zweistoffsystem.

denen heterogene Gemenge der Kristallarten  $\alpha - \beta$  bzw.  $\beta - \gamma$  stabil sind. An Stelle der hier angenommenen einen intermediären Kristallart können auch deren mehrere auftreten. Das typische Bild wird hierdurch nicht verändert. Zahlreiche Beispiele mit mehr oder weniger breitem Existenzbereich der intermediären Kristallarten sind besonders unter den Zustandsdiagrammen binärer Systeme in der Metallographie zu finden.

<sup>1)</sup> Eine intermediäre flüssige Phase wurde bei dem System Methyljodid-Pyridin beobachtet. Diese ist als Phase einer neuen chemischen Verbindung Methylpyridiniumjodid (= geordnete Molekülphase, vgl. S. 169) aufzufassen. Vgl. A. H. W. ATEN, Z. physikal. Ch. 54, 124. 1906.

Ebenso wie die Aufnahmefähigkeit der Kristalle der reinen Komponenten für Fremdstoffe häufig sehr gering ist (schmale Gebiete  $\alpha$  und  $\beta$  in Fig. 1, bzw.  $\alpha$  und  $\gamma$  in Fig. 2) ist meist auch der Existenzbereich der intermediären Kristallarten auf der Konzentrationskala (Gebiet  $\beta$  in Fig. 2) klein, ja häufig so klein, dass die Zusammensetzung derartiger Phasen nur innerhalb der Beobachtungsfehler zu variieren scheint. Infolgedessen hatte sich vielfach die Auffassung eingebürgert, dass die eindeutige konstante Zusammensetzung der intermediären Kristallarten als Normalfall zu betrachten sei, während ein endlicher Existenzbereich mehr als Ausnahme gilt. In der Tat gründet sich hierauf ein ganz erheblicher Teil unserer chemischen Erkenntnis. Denn das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen sowie die meisten Atomgewichtsbestimmungen beruhen zu einem wesentlichen Teile direkt auf der Untersuchung der Zusammensetzung intermediärer Kristallarten, die als chemische Verbindungen bezeichnet werden. Gerade die neuere Forschung hat der kontinuierlichen Variabilität des Verhältnisses zweier Komponenten, wie sie in der endlichen Ausdehnung des Gebiets in Fig. 2 zum Ausdruck kommt, mehr und mehr Aufmerksamkeit geschenkt. (G. F. HÜTTIG<sup>1</sup>) hat daher das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen geradezu als Grenzesetz bezeichnet (streng gültig für  $T > 0$ , vgl. S. 194).

Vorstehend ist zunächst der empirische Befund wiedergegeben. Das Problem der vorliegenden Arbeit kann im wesentlichen dahingehend charakterisiert werden, durch Einführung gewisser modellmässiger Vorstellungen zu weitergehenden theoretischen Aussagen über die Eigenschaften von Systemen mit intermediären Kristallarten zu gelangen. Als wesentlichste Aufgabe erweist sich hierbei die Aufstellung des „chemischen Teiles der Zustandsgleichung“, d. h. einer Gleichung für die chemischen Potentiale der Komponenten bzw. für die Aktivitäten als Funktion der Zusammensetzung. Auf Grund dieser Überlegungen werden sich insbesondere die Gleichgewichte geordneter Mischphasen mit anderen Phasen besser als bisher übersehen lassen. Eine teilweise Behandlung dieser Fragen wurde bereits bei früherer Gelegenheit von W. SCHOTTKY<sup>2</sup>) gegeben.

<sup>1</sup>) G. F. HÜTTIG, Hochschulwissen 4, 261, 317, 365. 1927. Vgl. auch G. F. HÜTTIG, Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 18, Heft 1. Berlin 1924. <sup>2</sup>) W. SCHOTTKY in Gemeinschaft mit H. ULLICH und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 372 bis 380, 388 bis 391, 399 bis 413, 481 bis 484. Berlin 1929.



Als praktische Beispiele werden zu einem guten Teile Zweistoffsysteme metallischer Komponenten angeführt werden, da gerade für metallographische Fragen die hier entworfene Theorie besonders fruchtbar sein dürfte.

## 2. Modellvorstellungen für den Aufbau geordneter Mischphasen.

Für die nachfolgenden Betrachtungen sei angenommen, dass die Atome bzw. Moleküle jeder der beiden Komponenten im wesentlichen in Form eines regelmässigen Gitters angeordnet sind (vgl. Fig. 5). Durch röntgenographische Untersuchungen wird diese Annahme in einer grossen Reihe von Fällen bestätigt<sup>1)</sup>. Für intermediäre Kristallarten, die dieser Bedingung entsprechen, wollen wir die leicht verständliche Bezeichnung „geordnete Mischphasen“ einführen. Den Gegensatz hierzu bilden Systeme, wo der Kristall als Ganzes zwar gittermässig aufgebaut ist, die Atome bzw. Moleküle der Komponenten jedoch mehr oder weniger unregelmässig nach den Gesetzen des Zufalls auf die einzelnen Gitterplätze verteilt sind. Zwischen beiden Grundtypen stehen die theoretisch schwer zugänglichen Übergangsfälle (vgl. S. 190).

Die ideale Gitteranordnung einer geordneten Mischphase ist naturgemäss nur bei streng stöchiometrischer Zusammensetzung denkbar. Bei den in der Natur gleichfalls realisierten homogenen Phasen mit einem Überschuss der einen oder anderen Komponente müssen zweifellos gewisse Unregelmässigkeiten in der Gitteranordnung auftreten. Diese Erscheinung steht durchaus in Analogie zu den Lösungserscheinungen in den Kristallen einer reinen Komponente (Mischkristallbildung). Haben wir z. B. einen Kristall, der im wesentlichen aus einem Stoff *A* mit einer geringen Menge des Stoffes *B* aufgebaut ist, dann können wir uns folgende Bilder von seiner Konstitution machen.

1. Alle verfügbaren Gitterplätze sind mit *A* besetzt und die Komponente *B* ist an einzelnen Stellen eingesprengt (vgl. Fig. 3). Gleichbedeutend hiermit wäre die Besetzung einzelner Gitterplätze

<sup>1)</sup> Speziell für Systeme mit metallischen Komponenten vgl. z. B. A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN (Koll. Z., Erg.-Bd. 36, ZSIGMONDY-Festschrift, S. 86. 1925. Phil. Mag. (6) 50, 311. 1926. Z. Metallkunde 18, 279. 1926. Trans. Farad. Soc. 25, 379. 1929). Zusammenfassende Darstellung bei M. C. NEUBURGER, Röntgenographie der Metalle und ihrer Legierungen (Samml. chem. u. techn. Vortr., Neue Folge, Heft 1, S. 7ff. Stuttgart 1929).

durch  $A + B$  anstatt durch  $A$  allein. Speziell bei metallischen Systemen dürfte dieser Fall verhältnismässig selten realisiert sein, im allgemeinen wohl nur dann, wenn der Raumbedarf der überschüssig einzubauenden Atome entsprechend klein ist, wie z. B. bei Lösungen von Wasserstoff in Metallen. Analoge Beispiele sind die Lösungen von Kohlenstoff und Stickstoff in  $\gamma$ -Eisen.

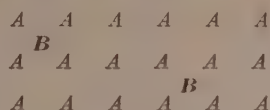


Fig. 3. Schematische Darstellung der Mischkristallbildung unter Besetzung von Zwischengitterplätzen.

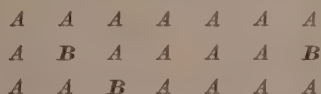


Fig. 4. Schematische Darstellung der Mischkristallbildung nach dem Substitutionstypus.

2. Alle verfügbaren Gitterplätze sind entweder mit  $A$  oder mit  $B$  besetzt. Ausserhalb der Gitterplätze finden sich praktisch keine Teilchen eingebaut. Einzelne Teilchen  $A$  sind also einfach durch solche von  $B$  ersetzt (Substitutionstypus). Die Störungsstellen sind unregelmässig im Kristallganzen verteilt (vgl. Fig. 4). Diesen Typus finden wir grossenteils bei der Mischkristallbildung von Metallen untereinander, wie  $Ag-Cu$ ,  $Ag-Au$  usw.

Anknüpfend an die vorstehend skizzierten Anschauungen über Einbau von Fremdteilchen in nahezu reinen Kristallarten kommen wir auch zu einer Deutung des Aufbaues geordneter Mischphasen mit

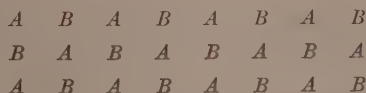
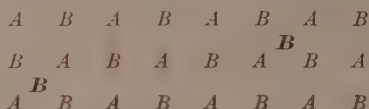


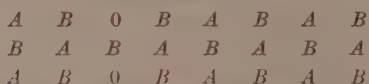
Fig. 5. Schematische Darstellung einer geordneten Mischphase  $AB$  (1:1) mit idealer Ordnung.

Überschuss der einen oder der anderen Komponente. Nur bei streng stöchiometrischer Zusammensetzung ist überhaupt eine ideale Ordnung ohne jede Störung möglich, wie Fig. 5 schematisch zeigt. Diese

Zusammensetzung sei als Ordnungskonzentration bezeichnet<sup>1)</sup>. Bei Überschuss der einen Komponente müssen Störungen der Ordnung auftreten. Die verschiedenen Typen sind in Fig. 6 schematisch nebeneinander dargestellt. Die einzelnen Störungsstellen sind jeweils durch Fettdruck hervorgehoben.



Typus I. Einbau des im Überschuss vorhandenen Bestandteils  $B$  auf Zwischengitterplätze.



Typus II. Leerstellen (0) im Teilgitter des unterschüssig vorhandenen Bestandteils  $A$ .



Typus III. Besetzung einzelner Plätze des Teilgitters von  $A$  durch den überschüssig vorhandenen Bestandteil  $B$  (Substitutionstypus).

Fig. 6. Schematische Darstellungen einer geordneten Mischphase  $AB$  (1:1) mit einem geringen Überschuss der Komponente  $B$ .

Die auf Zwischengitterplätze eingebauten Atome, die Leerstellen, sowie die auf „falschen“ Plätzen nach Typus III eingebauten Teilchen (Atome bzw. Molekeln) wollen wir allgemein als fehlgeordnet bezeichnen.

Zu dieser Definition der Fehlordnungsstellen muss allerdings bemerkt werden, dass beim Substitutionstypus III eine eindeutige Abzählung der Fehlordnungsstellen in einfacher Weise nur dann vorgenommen werden kann, wenn die Zahl der Fehlordnungsstellen klein im Verhältnis zur Gesamtzahl der Gitterplätze ist, da sonst die Erkennung des zugrunde liegenden ungestörten Gitters nicht mehr möglich ist. Beim Substitutionstypus III beschränken wir somit unsere Betrachtungen prinzipiell auf Systeme mit einer hinreichend kleinen Zahl von Fehlordnungsstellen. Diese Annahme werden wir in Abschnitt 3 auch für die übrigen Fehlordnungstypen einführen, hier allerdings nicht aus prinzipiellen Gründen, sondern um für die Energie

<sup>1)</sup> Später wird sich allerdings herausstellen, dass auch in einem streng stöchiometrisch zusammengesetzten Kristall nur bei  $T=0$  vollständige Ordnung herrscht.

und andere Grössen als Funktion der Teilchenzahl einen möglichst einfachen Ansatz zu gewinnen.

Auf Grund dieser Vorstellungen ergibt sich jedoch folgende Schwierigkeit. Wenn wir etwa von einem Kristall ausgehen, der mehr *B* enthält, als der Zusammensetzung *AB* (1:1) entspricht, und allmählich zu einer Zusammensetzung mit weniger *B* übergehen, dann müsste eine Diskontinuität der Eigenschaften bei der streng stöchiometrischen Zusammensetzung 1:1 auftreten. Denn Einbau von Teilchen *B* hat notwendigerweise andere Effekte (z. B. in bezug auf Volumen oder Energie) zur Folge, als ein Einbau von Teilchen *A*, wenn auch praktisch der Unterschied bisweilen gering sein mag. Unüberwindbare Schwierigkeiten würden sich schliesslich bei der Aufstellung der Gleichungen für das chemische Potential als Funktion der Konzentration ergeben. Dies gilt ganz allgemein für jede der besprochenen Typen.

Wir müssen vielmehr annehmen, dass im Gleichgewicht bei endlicher Temperatur auch im Kristall streng stöchiometrischer Zusammensetzung einzelne Störungsstellen vorhanden sind, indem sowohl einzelne Teilchen *A* als auch einzelne Teilchen *B* an Fehlordnungsstellen eingebaut sind, so wie sie bei Überschuss der einen bzw. anderen Komponente auftreten (vgl. Fig. 10). Nur müssen bei streng stöchiometrischer Zusammensetzung einer derartigen Phase auch die Zahlen der Fehlordnungsstellen für *A* und *B* einander gleich sein. Entsprechend sind bei Überschuss der Komponente *B* nicht nur Teilchen *B* an Störungsstellen eingebaut, sondern in geringerem Grade auch solche von *A*. Wie in Abschn. 3 quantitativ berechnet wird, ist durch diese Vorstellung ein vollkommen kontinuierlicher Übergang von Kristallen mit Überschuss der einen Komponente zu solchen mit einem Überschuss der anderen Komponente möglich.

Als Analogiefall kann auf die Verhältnisse bei chemischen Verbindungen in flüssigen oder gasförmigen Phasen hingewiesen werden (geordnete Molekülphasen). Der oben eingeführten Fehlordnung bei streng stöchiometrischer Zusammensetzung entspricht z. B. die Dissoziation des reinen Wassers in Wasserstoffion und Hydroxylion. Ebenso sind auch bei Überschuss von Wasserstoffionen noch Hydroxylionen vorhanden usw. Die Analogie ist nicht nur qualitativer Natur, sondern erstreckt sich unter bestimmten Voraussetzungen auch auf die Form der Konzentrationsfunktion (vgl. S. 180).

### 3. Ableitung der Gleichungen der chemischen Potentiale und Aktivitäten der Komponenten in geordneten Mischphasen.

#### a) Allgemeiner Ansatz.

Nach dieser qualitativen Beschreibung ist nunmehr die mathematische Ableitung für die Konzentrationsfunktion der chemischen Potentiale bzw. Aktivitäten vorzunehmen. Für die Methodik der molekularstatistischen Behandlung und ihre Verknüpfung mit der Thermodynamik sei namentlich auf die Arbeiten von O. STERN<sup>1)</sup> und von K. F. HERZFELD<sup>2)</sup> über Mischkristalle ohne Ordnung der Bestandteile hingewiesen.

Nachfolgende Bezeichnungen seien benutzt<sup>3)</sup>:

$N$  = LOSCHMIDTSche Zahl.

$N_1$  = Zahl der Teilchen<sup>4)</sup> der Sorte 1,

$N_2$  = .. .. .. .. .. 2,

$N_1^g$  = .. .. Gitterplätze für Teilchen der Art 1,

$N_2^g$  = .. .. .. .. .. 2,

$r_1:r_2 = N_1^g:N_2^g$  = Verhältnis der Teilchenzahl in der ideal geordneten Mischphase (stöchiometrisches Verbindungsverhältnis),

$N^z$  = Zahl der Zwischengitterplätze,

$N_1^z$  = Zahl der Teilchen 1 auf Zwischengitterplätzen,

$N_2^z$  = .. .. .. .. 2 .. ..

$N_1^l$  = .. .. leeren Gitterplätze der Teilchenart 1,

$N_2^l$  = .. .. .. .. .. 2,

$N_1^f$  = .. .. Teilchen 1 auf Gitterplätzen der Art 2,

$N_2^f$  = .. .. .. 2 .. .. .. 1,

$R$  = Gaskonstante,

$k$  = BOLTZMANNsche Konstante,

$T$  = Temperatur,

$S$  = Entropie,

$p$  = Druck,

$V$  = Volumen,

$U$  = Gesamtenergie,

<sup>1)</sup> O. STERN. Ann. Physik (4) 49, 823. 1916. 51, 237. 1916. <sup>2)</sup> K. F. HERZFELD. Z. Physik 16, 84. 1923. K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme, S. 274ff. (Bd. III, 2 von MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, 11. Aufl., Braunschweig 1925). <sup>3)</sup> Die thermodynamischen Symbole meist im Anschluss an W. SCHOTTKY, H. Ulich und C. WAGNER, Thermodynamik. Berlin 1929. <sup>4)</sup> Da die Betrachtungen sowohl auf Atom- wie auf Molekülgitter anzuwenden sind, ist der neutrale Ausdruck „Teilchen“ eingeführt.



$F = U - TS =$  Freie Energie,

$G = U - TS + pV =$  Thermodynamisches Potential,

$\mu_1 =$  Chemisches Potential des Stoffes I,

$\mu_2 =$  „ „ „ „ II,

$x_1 =$  Molenbruch des Stoffes 1,

$x_2 =$  „ „ „ „ 2,

$x_1 = \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} =$  Molenbruch des Stoffes 1 bei der Ordnungskonzentration,

$x_2 = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} =$  Molenbruch des Stoffes 2 bei der Ordnungskonzentration,

$\Delta x_1 = x_1 - x_1,$

$\Delta x_2 = x_2 - x_2,$

$a =$  Fehlordnungsgrad (speziell für Typus I/I, I/II und III/III: Verhältnis der Zahl der fehlgeordneten Teilchen einer Sorte zur Gesamtzahl der Gitterplätze in einem Kristall streng stöchiometrischer Zusammensetzung).

Allgemein wird der Stoffindex (1 bzw. 2) als unterer Index geschrieben, hingegen die besondere Art des Einbaues des betreffenden Stoffes durch einen oberen Index gekennzeichnet. Der obere Index  $g$  wird zur Angabe der Zahl der Gitterplätze insgesamt ( $N^g$ ) sowie in den einzelnen Teilgittern ( $N_1^g$  und  $N_2^g$ ) benutzt. Der Buchstabe  $z$  weist auf die Lokalisierung auf Zwischengitterplätzen hin (Typus I),  $l$  weist auf leere Gitterplätze hin (Typus II) und der Buchstabe  $f$  deutet an, dass es sich um Atome an falschen Gitterplätzen handelt (Substitutionstypus III).

Als unabhängige Variable für die thermodynamische Behandlung werden wie üblich Temperatur  $T$ , Druck  $p$  und die Molzahlen der Komponenten gewählt. Für die zunächst erfolgende molekularstatistische Betrachtung sind an Stelle der Molzahlen der Komponenten hingegen folgende unabhängige Variable zu wählen: Gesamtzahl der Gitterplätze  $N^g$ , die Zahlen der auf Zwischengitterplätzen eingebauten Atome  $N_1^z$  und  $N_2^z$ , die Zahlen der leeren Gitterplätze  $N_1^l$  und  $N_2^l$  sowie die Zahlen der auf falschen Gitterplätzen befindlichen Atome  $N_1^f$  und  $N_2^f$ .

Die einzelnen Störungsstellen sollen nach den Gesetzen des Zufalls über das Kristallganze unregelmässig verteilt sein. Von den Störungsstellen an der Oberfläche wird grundsätzlich abgesehen.

Wir führen ferner die Voraussetzung ein, dass die Zahl der einzelnen Sorten von Störungsstellen klein im Vergleich zur Gesamtzahl der Gitterplätze ist:

$$\left. \begin{aligned} N_1^z &\ll N^g; & N_2^z &\ll N^g \\ N_1^l &\ll N^g; & N_2^l &\ll N^g \\ N_1^f &\ll N^g; & N_2^f &\ll N^g \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Da  $N_1^g$ ,  $N_2^g$  und  $N^z$  im allgemeinen von derselben Grössenordnung wie  $N^g$  sind, ist somit auch<sup>1)</sup>:

$$N_1^z \ll N_1^g; N_1^z \ll N^g \text{ usw.} \quad (1')$$

Wegen des raschen Abfalls der Kräfte zwischen den einzelnen Atomen bzw. Molekülen ist die energetische Wechselwirkung von Fehlordnungsstellen untereinander nur bei unmittelbarer Nachbarschaft zu berücksichtigen. Die Zahl der benachbarten Störungsstellen im Verhältnis der Gesamtzahl aller Störungsstellen ist aber im allgemeinen zu vernachlässigen, wenn die Zahl der Störungsstellen klein im Vergleich mit der Gesamtzahl der Gitterplätze ist, z. B. kleiner als 1 oder 3%. Unter dieser Annahme ist die Gesamtenergie  $U$  in hinreichender Näherung als lineare Funktion der Teilchenzahlen in den verschiedenen Zuständen anzusetzen:

$$U = \frac{1}{N} \cdot [N^g u^g + N_1^z u_1^z + N_2^z u_2^z + N_1^l u_1^l + N_2^l u_2^l + N_1^f u_1^f + N_2^f u_2^f]. \quad (2)$$

Hierin bezeichnet  $u^g$  (— Gitterenergie) den Energiezuwachs, wenn 1 Mol der Teilchen 1 und 2 im Verhältnis  $v_1 : v_2$  zu einem Gitter mit idealer Ordnung zusammengebaut wird, wobei die Energie der isolierten Teilchen 1 und 2 als Null angenommen wird. Ferner bedeutet  $u_1^z$  den Energiezuwachs bezogen auf 1 Mol für den Einbau von Teilchen der Sorte 1 auf Zwischengitterplätze;  $u_1^l$  ist der Energiezuwachs für die Entfernung von 1 Mol Teilchen der Sorte 1 von einem Gitterplatz der Art 1. Ferner ist  $u_1^f$  der auf 1 Mol umgerechnete Energiezuwachs für die Entfernung eines regulär eingebauten Teilchens 2 ins Unendliche und Ersatz durch ein Teilchen der Sorte 1 aus dem Unendlichen. Entsprechendes gilt für die Grössen mit dem Index 2. Gleichungsmässig können wir formulieren:

<sup>1)</sup> Hierdurch sind eine Reihe von Näherungen möglich, von denen wir in den Schlussformeln mehrfach Gebrauch machen werden. Im allgemeinen ist der hierdurch bedingte Fehler nicht grösser als derjenige, der durch den linearen Charakter der Gleichungen für die Energie usw. entsteht [vgl. unten Gleichungen (2), (3), (7)].

$$u_1^z = N \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial N_1^z} \right)_{N^g, N_2^z, N_1^l, N_2^l, N_1^f, N_2^f} \quad (2')$$

und analog für die übrigen Grössen. D. h. sie können als partielle Werte der Energie aufgefasst werden, wenn  $N^g, N_1^z, N_2^z, N_1^l, N_2^l, N_1^f, N_2^f$  die unabhängigen Variablen sind<sup>1)</sup>.

Dem Ansatz in Gleichung (2) liegt noch die Annahme zugrunde, dass die Gitterplätze der Art 1, diejenigen der Art 2 und die Zwischen-gitterplätze untereinander jeweils gleichwertig sind. Auf mögliche Komplikationen wird auf S. 190 hingewiesen.

Um von der Gesamtenergie  $U$  zu dem thermodynamischen Potential  $G = U - TS + pV$  überzugehen, müssen wir die Entropie  $S$  berechnen. Hierfür ist einmal die Verteilung der Oszillationsenergie sowie der Energien innerer Freiheitsgrade auf die einzelnen Teilchen massgebend. Für diesen Anteil ( $\approx S_{\text{osk}}$ ) ist ebenso wie bei der Gesamtenergie eine lineare Funktion der einzelnen Teilchenzahlen anzusetzen, indem die Wechselwirkung benachbarter Fehlordnungsstellen bei der Mittelung praktisch zu vernachlässigen ist:

$$S_{\text{osk}} = \frac{1}{N} \cdot \{ N^g s^g + N_1^z s_1^z + N_2^z s_2^z + N_1^l s_1^l + N_2^l s_2^l + N_1^f s_1^f + N_2^f s_2^f \} \quad (3)$$

Ausserdem ist aber bei der Entropie noch ein Glied  $k \ln Z$  hinzuzufügen, in welchem  $k$  die BOLTZMANNsche Konstante und  $Z$  die Zahl der durch Vertauschen der Teilchen möglichen und unterscheidbaren Konfigurationen desselben Makrozustands bedeutet. Die Zahl  $Z$  ist gleich dem Produkt aus den Permutationen der Zahlen der gleichartigen Plätze, dividiert durch das Produkt aus den Permutationen der einzelnen Besetzungszahlen:

$$Z = \frac{N_1^g!}{N_1^z! \cdot N_2^f! \cdot (N_1^g - N_1^l - N_2^l)!} \cdot \frac{N_2^g!}{N_1^z! \cdot N_1^f! \cdot (N_2^g - N_2^l - N_1^l)!} \cdot \frac{N^z!}{N_1^z! \cdot N_2^z! \cdot (N^z - N_1^z - N_2^z)!} \quad (4)$$

Unter Einführung der STIRLINGSchen Formel (gültig für grosse  $N$ ):

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (5)$$

1) Damit eine Veränderung von  $N_1^z$  bei konstantem  $N_2^z$  möglich ist, müssen gewisse Umwandlungsreaktionen der Fehlordnungsstellen untereinander „fiktiv getrennt“ sein; der Wegfall dieser Hemmungen wird in (11a) bis (11e) vorausgesetzt (vgl. S. 174f.). Man beachte ferner, dass bei Erhöhung von  $N_1^z$  um eine Einheit gleichzeitig die Teilchenzahl  $N_1$  der Sorte 1 um Eins wächst; bei Vergrösserung von  $N_1^l$  nimmt  $N_1$  um den gleichen Betrag ab.  $N_2$  bleibt in beiden Fällen konstant. Bei Vergrösserung von  $N_1^f$  wächst hingegen gleichzeitig  $N_1$ , während  $N_2$  um denselben Betrag abnimmt. Aus (12) folgt dies auch gleichungsmässig.

erhalten wir für den Unordnungsanteil der Entropie:

$$k \ln Z = -k \cdot \left\{ N_1^z \ln \frac{N_1^z}{N^z} + N_2^z \ln \frac{N_2^z}{N^z} + N_1^l \ln \frac{N_1^l}{N_1^g} + N_2^l \ln \frac{N_2^l}{N_2^g} + N_1^f \ln \frac{N_1^f}{N_1^g} \right. \\ \left. + N_2^f \ln \frac{N_2^f}{N_2^g} + (N_1^g - N_1^l - N_2^l) \ln \frac{N_1^g - N_1^l - N_2^l}{N_1^g} \right. \\ \left. + (N_2^g - N_2^l - N_1^f) \ln \frac{N_2^g - N_2^l - N_1^f}{N_2^g} \right. \\ \left. + (N^z - N_1^z - N_2^z) \ln \frac{N^z - N_1^z - N_2^z}{N^z} \right\} \quad (6)$$

Analog wie für die Energie ist auch für das Volumen eine lineare Funktion von folgender Form anzusetzen:

$$V = \frac{1}{N} \cdot \{ N_1^g v_1^g + N_1^z v_1^z + N_2^z v_2^z + N_1^l v_1^l + N_2^l v_2^l + N_1^f v_1^f + N_2^f v_2^f \}. \quad (7)$$

Insgesamt wird somit für das thermodynamische Potential  $G = U - TS + pV$  erhalten:

$$G = \frac{1}{N} \cdot \{ N_1^g \mu_1^g + \mu_1^z + N_2^z \mu_2^z + N_1^l \mu_1^l + N_2^l \mu_2^l + N_1^f \mu_1^f + N_2^f \mu_2^f \} \\ + \frac{RT}{N} \cdot \left\{ N_1^z \ln \frac{N_1^z}{N^z} + N_2^z \ln \frac{N_2^z}{N^z} + N_1^l \ln \frac{N_1^l}{N_1^g} + N_2^l \ln \frac{N_2^l}{N_2^g} + N_1^f \ln \frac{N_1^f}{N_1^g} \right. \\ \left. + N_2^f \ln \frac{N_2^f}{N_2^g} + (N_1^g - N_1^l - N_2^l) \ln \frac{N_1^g - N_1^l - N_2^l}{N_1^g} \right. \\ \left. + (N_2^g - N_2^l - N_1^f) \ln \frac{N_2^g - N_2^l - N_1^f}{N_2^g} + (N^z - N_1^z - N_2^z) \ln \frac{N^z - N_1^z - N_2^z}{N^z} \right\} \quad (8)$$

Hierin ist zur Abkürzung gesetzt:

$$\left. \begin{aligned} \mu^g &= u^g - Ts^g + pv^g \\ \mu_1^z &= u_1^z - Ts_1^z + p v_1^z \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

und so fort für die übrigen Grössen. Der weitere Gang der Rechnung besteht nun darin, den Ausdruck für  $G$  lediglich als Funktionen der Teilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$  ohne Rücksicht auf die Zahlen der einzelnen Störungsstellen umzuschreiben. Das ist ohne weitere Angaben nur möglich, wenn für den untersuchten Mischkristall inneres Gleichgewicht vorausgesetzt wird. Die Bedingung des inneren Gleichgewichts lautet:

$$(\delta G)_{p, T, N_1, N_2} = 0, \quad (10)$$

wobei die unteren beigesetzten Symbole  $p$ ,  $T$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  die bei der Variation konstant zu haltenden Grössen bezeichnen. Im vorliegenden Falle gibt es fünf voneinander unabhängige Variationsmöglichkeiten.

1.  $\nu_1$  auf Zwischengitterplätze eingebaute Teilchen der Sorte 1 und  $\nu_2$  auf Zwischengitterplätze eingebaute Teilchen der Sorte 2 gehen in normale Gitterbestandteile über, wobei  $(\nu_1 + \nu_2)$  neue Gitterplätze (etwa an der Oberfläche) hinzukommen:

$$-\nu_1 \frac{\partial G}{\partial N_1^z} - \nu_2 \frac{\partial G}{\partial N_2^z} + (\nu_1 + \nu_2) \frac{\partial G}{\partial N^g} = 0. \quad (11a)$$

Bei Ausführung der Differentiation von  $G$  in vorstehender Gleichung sowie in den nachfolgenden sind die unabhängigen Variablen der statistischen Betrachtungsweise, also  $N^g$ ,  $N_1^z$ ,  $N_2^z$ ,  $N_1^i$ ,  $N_2^i$ ,  $N_1^f$ ,  $N_2^f$  zu verwenden.  $N_1^g$ ,  $N_2^g$  und  $N^z$  sind durch  $N^g$  eindeutig mitbestimmt. So ergibt sich:

$$\frac{\partial G}{\partial N_1^z} = \frac{1}{N} \cdot \left\{ \mu_1^z + RT \ln \frac{N_1^z}{N^z - N_1^z - N_2^z} \right\} \cong \frac{1}{N} \cdot \left\{ \mu_1^z + RT \ln \frac{N_1^z}{N^z} \right\}$$

[vgl. hierzu Gleichung (1')]. Analoge Ausdrücke ergeben sich für die übrigen Differentialquotienten von  $G$ . Im besonderen gilt noch:

$$\frac{\partial G}{\partial N^g} \cong \mu^g.$$

2.  $\nu_1$  Leerstellen im Teilgitter 1 und  $\nu_2$  Leerstellen im Teilgitter 2 werden mit den zugehörigen Teilchen besetzt, indem gleichzeitig ein entsprechender Teil des normalen Gitters verschwindet:

$$-\nu_1 \frac{\partial G}{\partial N_1^i} - \nu_2 \frac{\partial G}{\partial N_2^i} - (\nu_1 + \nu_2) \frac{\partial G}{\partial N^g} = 0. \quad (11b)$$

3. Ein nach dem Substitutionstypus III „falsch“ eingebautes Teilchen der Sorte 1 kann mit einem solchen der Art 2 seinen Platz tauschen:

$$-\frac{\partial G}{\partial N_1^f} - \frac{\partial G}{\partial N_2^f} = 0. \quad (11c)$$

4. Ein auf einen Zwischengitterplatz eingebautes Teilchen der Art 2 geht an einen leeren Platz der Teilchen 2:

$$-\frac{\partial G}{\partial N_2^z} - \frac{\partial G}{\partial N_2^i} = 0. \quad (11d)$$

5. Ein auf Zwischengitterplatz eingebautes Teilchen der Sorte 1 geht auf einen leeren Platz im Teilgitter 2:

$$-\frac{\partial G}{\partial N_1^z} - \frac{\partial G}{\partial N_2^i} + \frac{\partial G}{\partial N_1^i} = 0. \quad (11e)$$

Die übrigen möglichen Variationen sind durch Kombination der vorstehenden zu erhalten und somit ohne Interesse. Weitere Bedin-



gungsgleichungen werden durch die Summengleichungen der Teilchenzahlen erhalten:

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{v_1}{v_1 + v_2} \cdot N^g + N_1^z - N_1^l + N_1^f - N_2^f \\ N_2 &= \frac{v_2}{v_1 + v_2} \cdot N^g + N_2^z - N_2^l - N_1^f + N_2^f \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Die aufgestellten Gleichungen genügen, um die Variablen der statistischen Behandlung  $N^g$ ,  $N_1^z$ ,  $N_2^z$ ,  $N_1^l$ ,  $N_2^l$ ,  $N_1^f$ ,  $N_2^f$  zugunsten der Gesamtteilchenzahlen  $N_1$  und  $N_2$  zu eliminieren. Wird das Ergebnis in Gleichung (8) eingesetzt, so erhält man das thermodynamische Potential  $G$  als Funktion der Gesamtteilchenzahlen bzw. der Molzahlen. Differenziert man  $G$  nach den Molzahlen der Bestandteile, so erhält man die chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$ .

### b) Lösungen

unter Berücksichtigung von je zwei Fehlordnungsmöglichkeiten.

Eine allgemeine Lösung in expliziter Form ist nicht möglich, aber auch nicht notwendig, soweit unsere bisherigen Kenntnisse über praktisch vorkommende Fälle reichen. Es möge angenommen werden, dass bei relativ grossem Überschuss der Komponente 1 praktisch jeweils nur eine Fehlordnungsmöglichkeit realisiert sei, also entweder nur Besetzung von Zwischengitterplätzen oder nur Leerstellen der Teilchenart 2 oder nur Substitution von 2 durch 1 (vgl. Typus I, II und III). Entsprechende Annahmen sollen bei Überschuss der anderen Komponente erfüllt sein, wobei der Fehlordnungstypus von demjenigen bei Überschuss der ersten Komponente prinzipiell unabhängig ist. Somit wären die folgenden sechs Kombinationstypen möglich: I/I, II/II, III/III, I/II, I/III, II/III.

Typus I/I dürfte in der Natur kaum realisiert sein. Wie schon oben erwähnt, findet Einbau auf Zwischengitterplätze vorzugsweise dann statt, wenn der Raumbedarf der einzubauenden Teilchen relativ klein ist, da sonst die auftretenden Gitterstörungen sehr gross sind und dementsprechend auch die damit verknüpften Energieänderungen. In einem solchen Falle wird aber bei Konzentrationsüberschuss der anderen Komponente mit dem grösseren Raumbedarf vorzugsweise die Ausbildung von Leerstellen in dem Gitter der Komponente mit geringem Raumbedarf erfolgen, da so die auftretenden Gitterstörungen ebenfalls verhältnismässig gering sein dürften. Das entspricht dem Typus I/II. Als Beispiele seien angeführt:  $Fe_4N$  (vgl. S. 205),  $U_3O_8$

(vgl. S. 199), ferner Hydrate und Ammoniakate von Salzen (vgl. S. 190).

Typus II/II ist aus dem gleichen Grunde wie Typus I/I wenig wahrscheinlich. Hingegen dürfte Typus III/III sehr häufig realisiert sein, im besonderen in allen Fällen, wo die beiden Bestandteile annähernd gleichberechtigt nebeneinander stehen, wie in den meisten intermetallischen geordneten Mischphasen, z. B.  $CuZn$ ,  $AuCu$ ,  $AuCu_3$ . Somit sind vor allem Typus I/II und III/III praktisch wichtig. Ausser diesen beiden möge aber auch I/I speziell für  $\nu_1:\nu_2 = 1:1$  wegen seiner nahen Verwandtschaft mit geordneten Molekülphasen mit angeführt werden.

Um Anschluss an die übliche Behandlungsweise der Thermodynamik zu erhalten, führen wir hierbei die Molenbruchdarstellung ein:

$$x_1 = \frac{N_1}{N_1 + N_2}; \quad x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \quad (13)$$

Speziell die Molenbrüche der Ordnungskonzentration werden durch doppelte Unterpunktierung gekennzeichnet:

$$\underline{x}_1 = \frac{\underline{\nu}_1}{\nu_1 + \nu_2}; \quad \underline{x}_2 = \frac{\underline{\nu}_2}{\nu_1 + \nu_2} \quad (14)$$

Die Abweichung des Molenbruchs von demjenigen der Ordnungskonzentration sei mit  $\Delta x_1$  bzw.  $\Delta x_2$  bezeichnet:

$$\Delta x_1 = x_1 - \underline{x}_1; \quad \Delta x_2 = x_2 - \underline{x}_2 = -\Delta x_1 \quad (15)$$

Wegen Gleichung (1') gilt:

$$|\Delta x_1| \ll 1; \quad |\Delta x_1| \ll \underline{x}_1; \quad |\Delta x_1| \ll \underline{x}_2 \quad (15')$$

und analog für  $\Delta x_2$ .

Ferner seien zwei allgemein geltende thermodynamische Formeln vermerkt<sup>1)</sup>:

$$G = \frac{1}{N} \cdot (N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2), \quad (16)$$

$$x_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} = 0. \quad (17)$$

Sodann möge noch daran erinnert werden, dass die Aktivität eines Stoffes  $i$  allgemein durch die Gleichung

$$a_i = C \cdot e^{\frac{\mu_i}{RT}} \quad (18)$$

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. W. SCHOTTKY, H. ULICH und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 219 bis 221. Berlin 1929.

definiert ist, worin  $C$  einen noch näher zu bestimmenden Normierungsfaktor bedeutet. Aus Gleichung (17) und (18) folgt die spezielle Form der DUHEM-MARGULESschen Gleichung:

$$x_1 \frac{\partial \ln a_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln a_2}{\partial x_2} = 0. \quad (19)$$

Speziell kann die geordnete Mischphase mit der Ordnungskonzentration als Bezugszustand der Aktivität gewählt und deren Aktivitäten gleich Eins gesetzt werden. Die so normierten Aktivitäten werden mit  $a_1$  und  $a_2$ , die zugehörigen chemischen Potentiale mit  $\mu_1$  und  $\mu_2$  bezeichnet. Auf Grund von Gleichung (18) gilt der Zusammenhang:

$$\left. \begin{aligned} RT \ln a_1 &= \mu_1 - \mu_1^0 \\ RT \ln a_2 &= \mu_2 - \mu_2^0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Nachfolgend sind die Lösungen der Typen I. I, II, II und III, III besprochen.

1. Typus I I (speziell  $v_1 : v_2 = 1 : 1$ ). Sowohl überschüssige Teilchen der ersten wie der zweiten Komponente sind auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Die Gleichung (11a) führt hier für beliebige Werte  $v_1 : v_2$  zu der inneren Gleichgewichtsbedingung:

$$(N_1^z)^{v_1} \cdot (N_2^z)^{v_2} \cong \text{const.} \quad (21a)$$

Die Gleichung ist formal identisch mit der Bedingung für das innere Gleichgewicht einer geordneten Molekülphase, in der die Dissoziation des Grundstoffs in  $v_1$  Teilchen der Sorte 1 und  $v_2$  Teilchen der Sorte 2 erfolgt (Massenwirkungsgesetz). Für beliebige Verhältnisse  $v_1 : v_2$  erhält man zusammen mit den Gleichungen (12) zwecks Berechnung von  $N_1^z$  und  $N_2^z$ , ausgedrückt durch  $N_1$  und  $N_2$ , algebraische Gleichungen höheren Grades. Nur im Falle  $v_1 : v_2 = 1 : 1$  resultiert eine Gleichung zweiten Grades und man hat übersichtliche Verhältnisse. Da Typus I I kaum als solcher vorkommt (vgl. S. 176), seien hier nur die Ergebnisse ohne Ableitung mitgeteilt<sup>1)</sup>:

$$\left. \begin{aligned} \frac{N_1^z}{N^g} &= \sqrt{a^2 + (\Delta x_2)^2} - \Delta x_2 \\ \frac{N_2^z}{N^g} &= \sqrt{a^2 + (\Delta x_2)^2} + \Delta x_2 \end{aligned} \right\} \quad (21b)$$

Hierin bedeutet der Parameter  $a$  die Zahl der bei der Ordnungskonzentration fehlgeordneten Teilchen 1 bzw. 2 relativ zur Gesamtzahl

<sup>1)</sup> Vgl. auch W. SCHOTTKY, H. Ulich und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 372 bis 378. Berlin 1929.

der Gitterplätze. Die Grösse  $\alpha$  soll als Fehl Ordnungsgrad bezeichnet werden:

$$\alpha = \left( \frac{N_1^z}{N^g} \right)_{\Delta x_2 = 0} = \left( \frac{N_2^z}{N^g} \right)_{\Delta x_2 = 0} \quad (21c)$$

Der Gesamtverlauf für  $\frac{N_1^z}{N^g}$  sowie  $\frac{N_2^z}{N^g}$  als Funktion von  $\Delta x_2$  wird in graphischer Darstellung durch eine Hyperbel wiedergegeben, deren eine Asymptote jeweils die Abszissenachse bildet, während die andere eine durch den Punkt  $\Delta x_2 = 0$  der Abszissenachse unter  $60^\circ$  laufende Gerade ist (vgl. Fig. 7).

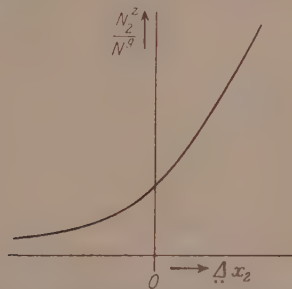


Fig. 7. Zahl der fehlgeordneten Teilchen  $N_2^z$  in einer geordneten Mischphase  $AB$  (1:1) vom Fehlordnungstypus I/I oder I-II als Funktion der Zusammensetzung.

Das chemische Potential der Komponenten in einer derart geordneten Mischphase ist sodann gegeben zu:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1 + RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2} - \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right) \\ \mu_2 &= \mu_2 + RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2} + \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right) \end{aligned} \right\} \quad (21d)$$

Hierin bedeuten  $\mu_1$  und  $\mu_2$  die chemischen Potentiale bei der Ordnungskonzentration als Bezugszustand. Für den Zusammenhang mit den Grössen  $\mu^g$ ,  $\mu_1^z$  und  $\mu_2^z$  gelten die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu^g + \frac{1}{2} (\mu_1^z - \mu_2^z) \\ \mu_2 &= \mu^g + \frac{1}{2} (\mu_2^z - \mu_1^z) \end{aligned} \right\} \quad (21e)$$

$$RT \ln \alpha^2 = 2 \mu^g - \mu_1^z - \mu_2^z + 2 RT \ln \frac{N^z}{N^g} \quad (21f)$$

Eine graphische Darstellung des Verlaufs des chemischen Potentials des Bestandteils 2 als Funktion des Molenbruchs gibt Fig. 8. (Die Kurve für Bestandteil 1 verläuft genau spiegelbildlich von links oben nach rechts unten fallend.) Bemerkenswert ist der steile Anstieg (Wendepunkt) bei  $\Delta x_2 = 0$ . Dieser Verlauf entspricht durchaus demjenigen, wie er etwa für den Wasserstoffexponenten (negativer Logarithmus für Wasserstoffionenkonzentration) als Funktion des Gehalts an Salzsäure bzw. Kalilauge einer wässrigen Lösung gefunden wird ( $p_H$ -Sprung der sogenannten Titrationskurve beim Äquivalenzpunkt). Denn das Wasser kann als geordnete Molekülphase von der Zusammen-

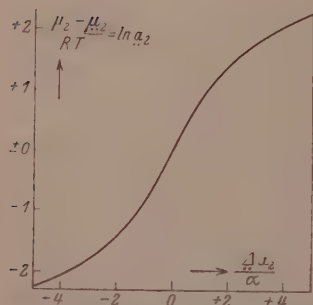


Fig. 8. Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials einer geordneten Mischphase AB (1:1) vom Fehlordnungstypus I/I oder I/II.

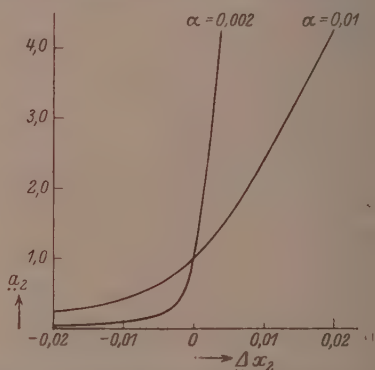


Fig. 9. Konzentrationsabhängigkeit der Aktivität des Bestandteils 2 einer geordneten Mischphase AB (1:1) vom Fehlordnungstypus I/I oder I/II bei verschiedenen Fehlorderungsgraden.

setzung  $H_2O$  mit den Komponenten  $H^+$  und  $OH^+$  aufgefasst werden, wobei die Gleichgewichtsbedingung bekanntlich analog zu Gleichung (21a) lautet:

$$[H^+] \cdot [OH^+] = \text{const.}$$

Der Übergang zu den Aktivitäten  $a_1$  bzw.  $a_2$  mit der Ordnungskonzentration als Bezugszustand ist durch Gleichung (20) gegeben:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_2}{\alpha}\right)^2} - \frac{\Delta x_2}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{N_1^z}{N^g} \\ a_2 &= \sqrt{1 + \left(\frac{\Delta x_2}{\alpha}\right)^2} + \frac{\Delta x_2}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{N_2^z}{N^g} \end{aligned} \right\} \quad (21g)$$



Die Aktivitäten sind somit proportional dem Verhältnis der fehlgeordneten Teilchen 1 bzw. 2 zu der Gesamtzahl der Gitterplätze. Als graphische Darstellung für die Konzentrationsabhängigkeit der Aktivitäten resultiert wiederum eine Hyperbel. Die entsprechende Kurve für  $a_2$  ist in Fig. 9 für  $\alpha = 0.01$  und  $\alpha = 0.002$  gezeichnet. Je kleiner  $\alpha$  (oder je grösser der Ordnungszustand), desto steiler erfolgt der Anstieg bei  $x_2 = 0$ . Die Kurve für  $a_1$  liegt genau spiegelbildlich zu derjenigen für  $a_2$ . Gleichzeitig gibt diese Kurve auch ein Bild von dem Gang der Gleichgewichtspartialdrucke der Komponenten. Denn bekanntlich sind bei idealem Verhalten der Gasphase die Aktivitäten gleich den Partialdrucken, dividiert durch die Partialdrucke des Bezugszustands mit der Aktivität 1.

Für andere Verhältnisse von  $\nu_1 : \nu_2$  lassen sich zwar explizite Gleichungen nicht ohne weiteres angeben, aber qualitativ ist der Verlauf der chemischen Potentiale und Aktivitäten ganz analog denjenigen in Fig. 8 und 9.

2. Typus I/II. Überschüssige Teilchen der Sorte 2 befinden sich auf Zwischengitterplätzen; bei Überschuss von Teilchen der Sorte 1 erfolgt Ausbildung von Leerstellen im Teilgitter von 2.

Die Gleichung (11d) führt hier zu folgender Bedingung:

$$\frac{N_2^z}{N^g} \cdot \frac{N_2^l}{N^g} \cong \alpha^2. \quad (22a)$$

Hierin bedeutet der Parameter  $\alpha$  die Zahl der bei der Ordnungskonzentration auf Zwischengitterplätzen vorhandenen Teilchen 2 bzw. die Zahl der Leerstellen relativ zur Gesamtzahl der vorhandenen Gitterplätze:

$$\alpha = \left( \frac{N_2^z}{N^g} \right)_{x_2=0} = \left( \frac{N_2^l}{N^g} \right)_{x_2=0} \quad (22b)$$

Für den Wert von  $\alpha$  folgt aus Gleichung (11d):

$$RT \ln \alpha = - \frac{1}{2} \left\{ \mu_2^z + \mu_2^l + RT \ln \frac{(N^g)^2}{N^z N_2^g} \right\} \quad (22c)$$

Ferner folgt aus Gleichung (12):

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} N^g, \\ N_2 &= \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} N^g + N_2^z - N_2^l. \end{aligned} \right\} \quad (22d)$$

Zusammen mit Gleichung (22a) ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} N_2^z &= \frac{1}{2} \left( N_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} N_1 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left( N_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} N_1 \right)^2 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2} N_1 \alpha \right)^2} \\ N_2^l &= -\frac{1}{2} \left( N_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} N_1 \right) + \sqrt{\frac{1}{4} \left( N_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} N_1 \right)^2 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_2} N_1 \alpha \right)^2} \\ N^g &= \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} N_1 \end{aligned} \right\} \quad (22e)$$

Ferner gilt:

$$\mu_2 = N \frac{\partial G}{\partial N_2} = N \cdot \left\{ \frac{\partial G}{\partial N_2^z} \cdot \frac{\partial N_2^z}{\partial N_2} + \frac{\partial G}{\partial N_2^l} \cdot \frac{\partial N_2^l}{\partial N_2} + \frac{\partial G}{\partial N^g} \cdot \frac{\partial N^g}{\partial N_2} \right\} \quad (22f)$$

Hierbei ist für  $G$  Gleichung (8) unter Streichung der Grössen  $N_1^z$ ,  $N_1^l$ ,  $N_1^g$  zu verwenden.

Aus Gleichung (22e) bilden wir:

$$\frac{\partial N_2^z}{\partial N_2} - \frac{\partial N_2^l}{\partial N_2} = 1; \quad \frac{\partial N^g}{\partial N_2} = 0. \quad (22g)$$

Unter Berücksichtigung von Gleichung (11d) folgt:

$$\mu_2 = N \cdot \frac{\partial G}{\partial N_2^z} = \left\{ \mu_2^z + RT \ln \frac{N_2^z}{N^z - N_2^z} \right\}. \quad (22h)$$

Anschliessend führen wir noch die Molenbruchdarstellung durch:

$$\left. \begin{aligned} N_2 - \frac{\nu_2}{\nu_1} N_1 &= N_1 \cdot \left( \frac{x_2}{1-x_2} - \frac{x_2}{1-x_2} \right) \\ &= \frac{x_2 - x_2}{(1-x_2) \cdot (1-x_2)} \cdot N_1 \cong \Delta x_2 \cdot \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} \right) \cdot N_1 \end{aligned} \right\} \quad (22i)$$

Aus Gleichung (22e) und (22i) folgt:

$$N_2^z = N^g \cdot \left[ \sqrt{\alpha_2 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \Delta x_2 \right)^2} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \Delta x_2 \right]. \quad (22k)$$

$$N_2^l = N^g \cdot \left[ \sqrt{\alpha_2 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \Delta x_2 \right)^2} - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \Delta x_2 \right]. \quad (22l)$$

Über den Verlauf der Zahl der Fehlordnungsstellen bei Veränderung der Zusammensetzung gilt somit ganz das gleiche wie bei Typus I/I (vgl. Fig. 7).

Aus Gleichung (22h) und (22k) folgt:

$$\mu_2 = \mu_2^z + RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right). \quad (22m)$$

Hierin bedeutet  $\mu_2$  wieder das chemische Potential des Stoffes 2 bei der Ordnungskonzentration. Hierfür ergibt sich mit Gleichung (22c):

$$\mu_2 = \frac{1}{2} \left\{ \mu_2^z - \mu_2^l + RT \ln \frac{N_2^g}{N_2^z} \right\}. \quad (22n)$$

Aus Gleichung (16) und (8) mit (1') folgt für die andere Komponente:

$$\mu_1 = \mu_1^l + \frac{\nu_2}{\nu_1} RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2} - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right). \quad (22o)$$

$$\mu_1 = \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_1} \mu^g - \frac{1}{2} \frac{\nu_2}{\nu_1} \left\{ \mu_2^z - \mu_2^l + RT \ln \frac{N_2^g}{N_2^z} \right\}. \quad (22p)$$

Entsprechend gilt für die nach Gleichung (20) definierten Aktivitäten:

$$a_2 = \sqrt{1 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2} + \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha}. \quad (22q)$$

$$a_1 = \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right)^2} - \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \frac{\Delta x_2}{\alpha} \right]^{\frac{\nu_2}{\nu_1}}. \quad (22r)$$

Für die graphische Darstellung von  $\mu_2$  und  $a_2$  als Funktion der Zusammensetzung gelten die Fig. 8 und 9 mit der Änderung, dass die Abszissenwerte mit dem Faktor  $\frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_2}$  zu multiplizieren sind. Die Abhängigkeiten für die erste Komponente sind nur für  $\nu_1:\nu_2=1:1$  gleich; für andere Verhältnisse  $\nu_1:\nu_2$  besteht nur qualitative Ähnlichkeit.

Aus den vorstehenden Gleichungen können wir ferner das spezielle Verhalten entnehmen, wenn praktisch lediglich eine Fehlordnungsmöglichkeit realisiert ist. Das ist der Fall, wenn der Überschuss entweder der Komponente 1 oder der Komponente 2 relativ gross ist.

a) Überschuss der Komponente 2:

$$\frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \Delta x_2 \gg \alpha \quad \text{oder} \quad N_2^z \gg N_2^l$$

(Einbau der Komponente 2 auf Zwischengitterplätze als wesentliche Fehlordnungsart):

$$a_2 \text{ proportional } \Delta x_2 \text{ bzw. } \frac{N_2^z}{N^g}. \quad (23a)$$

$$a_1 \text{ proportional } \left( \frac{1}{\Delta x_2} \right)^{\frac{\nu_2}{\nu_1}}. \quad (23b)$$

b) Überschuss der Komponente 1:

$$\frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \cdot \Delta x_1 \gg \alpha \quad \text{oder} \quad N_2^l \gg N_2^z$$

(Leerstellen im Teilgitter 2 als wesentliche Fehlordnungsmöglichkeit):

$$\alpha_2 \text{ proportional } \frac{1}{\Delta x_1} \quad \text{bzw.} \quad \frac{N_2^z}{N^g} \quad \text{oder} \quad \left( \frac{N_2^l}{N^g} \right)^{-1} \quad (24a)$$

$$\alpha_1 \text{ proportional } (\Delta x_1)^{\nu_2} \quad \text{bzw.} \quad \left( \frac{N_2^l}{N^g} \right)^{\nu_2} \quad (24b)$$

Diese Gleichungen können natürlich auch unmittelbar aus Gleichung (8) und (12) unter Streichung von  $N_2^l$  (Fall a) oder  $N_2^z$  (Fall b) erhalten werden. Besonders bemerkenswert erscheint, dass im Falle a) die Aktivität des Stoffes 2 proportional deren Überschusskonzentration  $\Delta x_2$  ist, hingegen im Falle b) die Aktivität des Stoffes 2 umgekehrt proportional der Überschusskonzentration des Stoffes 1 ( $\Delta x_1$ ) ist (vgl. Abschn. 8). Für die Aktivität des Bestandteils 1, in dessen Teilgitter keine Störungen auftreten, gelten hingegen kompliziertere Zusammenhänge, die man am einfachsten aus Gleichung (23a) bzw. (24a) mit Hilfe von (19) ableitet.

3. Typus III/III. Überschüssige Teilchen der Sorte 1 sind an Stelle von Teilchen 2 in deren Teilgitter eingebaut, und umgekehrt erfolgt Einbau von überschüssigen Teilchen 2 in das Teilgitter 1 (wechselseitige Substitution). Aus Gleichung (11c) ergibt sich die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{N_1^f}{N^g} \cdot \frac{N_2^f}{N^g} \cong \alpha^2. \quad (25a)$$

Der Parameter  $\alpha$  bedeutet wiederum die Zahl der fehlgeordneten Teilchen 1 bzw. 2 bei der Ordnungskonzentration, dividiert durch die Gesamtzahl der Gitterplätze:

$$\alpha = \left( \frac{N_1^f}{N^g} \right)_{\Delta x_2=0} = \left( \frac{N_2^f}{N^g} \right)_{\Delta x_1=0}. \quad (25b)$$

Für den Wert von  $\alpha$  gilt nach Gleichung (11c):

$$RT \ln \alpha = -\frac{1}{2} \cdot \left\{ \mu_1^f + \mu_2^f + RT \ln \frac{(N^g)^2}{N_1^f \cdot N_2^f} \right\}. \quad (25c)$$

Ferner folgt aus Gleichung (12):

$$\left. \begin{aligned} N_1 &= \frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \cdot N_1^g + N_1^f - N_2^f \\ N_2 &= \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \cdot N_2^g - N_1^f + N_2^f. \end{aligned} \right\} \quad (25d)$$

Zusammen mit Gleichung (25a) ergibt sich:

$$\left. \begin{aligned} N_1^f &= \frac{1}{2} \frac{v_2 N_1 - v_1 N_2}{v_1 + v_2} + \sqrt{\left( \frac{1}{2} \frac{v_2 N_1 - v_1 N_2}{v_1 + v_2} \right)^2 + \alpha^2 (N_1 + N_2)^2} \\ N_2^f &= -\frac{1}{2} \frac{v_2 N_1 - v_1 N_2}{v_1 + v_2} + \sqrt{\left( \frac{1}{2} \frac{v_2 N_1 - v_1 N_2}{v_1 + v_2} \right)^2 + \alpha^2 (N_1 + N_2)^2} \\ N^g &= N_1 + N_2. \end{aligned} \right\} \quad (25e)$$

Wir setzen ferner:

$$\mu_1 = N \frac{\partial G}{\partial N_1} = N \cdot \left\{ \frac{\partial G}{\partial N_1^f} \cdot \frac{\partial N_1^f}{\partial N_1} + \frac{\partial G}{\partial N_2^f} \cdot \frac{\partial N_2^f}{\partial N_1} + \frac{\partial G}{\partial N^g} \cdot \frac{\partial N^g}{\partial N_1} \right\}. \quad (25f)$$

Aus Gleichung (25e) bilden wir:

$$\frac{\partial N_1^f}{\partial N_1} - \frac{\partial N_2^f}{\partial N_1} = \frac{v_2}{v_1 + v_2}; \quad \frac{\partial N^g}{\partial N_1} = 1 \quad (25g)$$

und setzen ein in Gleichung (25f) unter Berücksichtigung von Gleichung (11c) und (8):

$$\mu_1 = N \cdot \left\{ \frac{v_2}{v_1 + v_2} \cdot \frac{\partial G}{\partial N_1^f} + \frac{\partial G}{\partial N^g} \right\} = \frac{v_2}{v_1 + v_2} \mu_1^f + \frac{v_2}{v_1 + v_2} RT \ln \frac{N_1^f}{N_2^f - N_1^f} + \mu^g + \frac{v_1}{v_1 + v_2} RT \ln \frac{N_1^g - N_2^f}{N_1^g} + \frac{v_2}{v_1 + v_2} RT \ln \frac{N_2^g - N_1^f}{N_2^g} \quad (25h)$$

Anschliessend führen wir noch die Molenbruchdarstellung durch:

$$\left. \begin{aligned} \frac{v_2 N_1 - v_1 N_2}{(v_1 + v_2) \cdot (N_1 + N_2)} &= \frac{v_2}{v_1 + v_2} x_1 - \frac{v_1}{v_1 + v_2} (1 - x_1) \\ &= x_1 - x_1 = \Delta x_1 = -\Delta x_2 \end{aligned} \right\} \quad (25i)$$

Aus Gleichung (25e) und (25i) folgt:

$$N_1 = N^g \cdot \left[ \sqrt{\alpha^2 + \left( \frac{1}{2} \Delta x_2 \right)^2} - \frac{1}{2} \Delta x_2 \right]. \quad (25k)$$

$$N_2^f = N^g \cdot \left[ \sqrt{\alpha^2 + \left( \frac{1}{2} \Delta x_2 \right)^2} + \frac{1}{2} \Delta x_2 \right]. \quad (25l)$$

Aus Gleichung (25h) mit (25k), (25l) und (1') wird erhalten:

$$\mu_1 = \mu_1 + \frac{v_2}{v_1 + v_2} RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} - \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right). \quad (25m)$$

$$\mu_1 = \mu^g + \frac{1}{2} \cdot \frac{v_2}{v_1 + v_2} \cdot \left\{ \mu_1^f - \mu_2^f + RT \ln \frac{v_1}{v_2} \right\}. \quad (25n)$$

In analoger Weise wird für die Komponente 2 erhalten:

$$\mu_2 = \mu_2 + \frac{v_1}{v_1 + v_2} RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} + \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right). \quad (25o)$$

$$\mu_2 = \mu^g + \frac{1}{2} \frac{v_1}{v_1 + v_2} \left\{ \mu_2^f - \mu_1^f + RT \ln \frac{v_2}{v_1} \right\}. \quad (25p)$$



Hierbei bedeutet  $\mu_1$  bzw.  $\mu_2$  wiederum das chemische Potential des Stoffes 1 bzw. 2 bei der Ordnungskonzentration.

Entsprechend ergibt sich für die gemäss Gleichung (20) definierten Aktivitäten:

$$a_1 = \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} - \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right]^{\frac{v_2}{v_1+v_2}} = \left( \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{N_1^f}{N^g} \right)^{\frac{v_2}{v_1+v_2}}. \quad (25q)$$

$$a_2 = \left[ \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right)^2} + \frac{\Delta x_2}{2\alpha} \right]^{\frac{v_1}{v_1+v_2}} = \left( \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{N_2^f}{N^g} \right)^{\frac{v_1}{v_1+v_2}}. \quad (25r)$$

Die graphischen Darstellungen für die Zahl der fehlgeordneten Teilchen, die chemischen Potentiale und Aktivitäten sind qualitativ denjenigen in Fig. 7, 8 und 9 weitgehend ähnlich.

Es mag merkwürdig erscheinen, dass hier [wie auch schon in Gleichung (22s), (23b) und (24b)] die Aktivitäten einer gebrochenen Potenz der Zahl der Fehlordnungsstellen proportional sind. Dieses Resultat folgt aus der statistischen Ableitung ganz zwangsläufig, aber es ist vielleicht nicht überflüssig, auch auf einem elementareren, wenn auch weniger strengem Wege das Ergebnis plausibel zu machen. In einer streng geordneten Mischphase  $AB$  können wir je ein  $A$ - und je

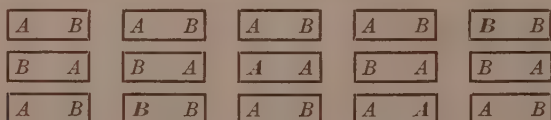


Fig. 10. Schematische Darstellung einer geordneten Mischphase  $AB$  (1:1) vom Fehlordnungstypus III/III.

ein  $B$ -Teilchen formal als zusammengehörig ansehen, wie in Fig. 10 angedeutet, wenn auch die Art der Zusammenfassung willkürlich ist. Beim Vorhandensein von Fehlordnungsstellen nach Typus III/III bleiben dann nicht einzelne Teilchen  $A$  und  $B$  übrig, sondern Kombinationen  $AA$  und  $BB$  (vgl. in Fig. 10 die fettgedruckten Symbole). Hierbei ist es gleichgültig, von welchem Punkt ausgehend die erstgenannte Zusammenfassung der  $AB$ -Komplexe vorgenommen wird. Im Sinne einer elementaren Darstellung wird man dann den Dampfdruck der  $A_2$ - und  $B_2$ -Molekeln in der Gasphase proportional der Konzentration der entsprechenden Komplexe in der geordneten Mischphase setzen, während der Dampfdruck der Moleküle  $AB$  des „Lösungsmittels“ in erster Näherung als unveränderlich anzusehen ist. Be-

trachtet man dann in der Gasphase die Gleichgewichte  $2A \rightleftharpoons A_2$  und  $2B \rightleftharpoons B_2$ ,  $A_2 \rightleftharpoons 2A$  und  $B_2 \rightleftharpoons 2B$  und wendet das Massenwirkungsgesetz an, so folgt ohne weiteres sowohl die Bedingung (25a) des inneren Gleichgewichts als auch die Proportionalität des Dampfdruckes der A- bzw. B-Teilchen mit der Quadratwurzel aus der Zahl der Fehlordinatenstellen. Die Ableitung für beliebige Verhältnisse  $v_1:v_2$  sowie für Typus I/II kann ganz analog vorgenommen werden.

Die vorstehenden Gleichungen seien noch durch folgende allgemeine Bemerkungen ergänzt. Für gewisse thermodynamische Untersuchungen interessiert die Kombination  $(v_1\mu_1 + v_2\mu_2)$ . Hierfür folgt wegen der benutzten Näherungsannahmen (1') durchweg der Wert  $(v_1 + v_2)\mu^0$ , der von  $\Delta x_2$  unabhängig ist. Um die Konzentrationsabhängigkeit der erwähnten Kombination zu erhalten, werden am einfachsten die bisher erhaltenen Ausdrücke für  $\mu_1$  und  $\mu_2$  benutzt. Gleichung (17) kann in folgender Form geschrieben werden:

$$\frac{v_1}{v_1 + v_2} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + \frac{v_2}{v_1 + v_2} \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} + \Delta x_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) = 0. \quad (26a)$$

Durch Integration folgt:

$$\left. \begin{aligned} \int_{x_2}^{x_2'} \left( v_1 \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} + v_2 \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right) dx_2 &= (v_1\mu_1 + v_2\mu_2) - v_1\mu_1 - v_2\mu_2 \\ &= -(v_1 + v_2) \int_{x_2}^{x_2'} \Delta x_2 \left( \frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} - \frac{\partial \mu_1}{\partial x_2} \right) dx_2. \end{aligned} \right\} \quad (26b)$$

Durch Einsetzen der speziellen Gleichungen für  $\mu_1$  und  $\mu_2$  kann das gewünschte Ergebnis für jeden der behandelten Typen erhalten werden. Speziell für Typus III/III folgt z. B.:

$$\begin{aligned} (v_1\mu_1 + v_2\mu_2) - (v_1\mu_1 - v_2\mu_2) &= -2(v_1 + v_2) RT \left[ \sqrt{\alpha^2 + \left( \frac{1}{2} \Delta x_2 \right)^2} - \alpha \right] \\ &= (v_1 + v_2) RT \cdot \left\{ \frac{N_1^f + N_2^f}{N_1 + N_2} - \left( \frac{N_1^f + N_2^f}{N_1 + N_2} \right)_{\Delta x_2 = 0} \right\}. \end{aligned} \quad (26c)$$

Wie bereits an anderer Stelle bemerkt wurde, wird die Kombination  $(v_1\mu_1 + v_2\mu_2)$  durch die einzelnen fehlgeordneten Teilchen so beeinflusst, wie das chemische Potential eines einheitlichen Lösungsmittels durch Fremdstoffzusatz<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> W. SCHOTTKY, H. ULICH und C. WAGNER, Thermodynamik, S. 378. Berlin 1929.

Im vorangehenden haben wir die Formeln für die chemischen Potentiale zunächst stets so geschrieben, dass die chemischen Potentiale  $\mu_1$  und  $\mu_2$  bei der Ordnungskonzentration als Bezugszustand auftreten. Für praktische thermodynamische Untersuchungen wird man diese Grössen bzw. ihre Differenzen gegenüber den  $\mu$ -Werten der reinen Komponenten empirisch bestimmen, ebenso den Parameter  $\alpha$ . Ausserdem dürfte jedoch auch die statistische Deutung dieser Parameter durch die Energiewerte der einzelnen Fehlordnungsstellen einiges Interesse haben. Man sieht aus den Formeln (21e), (22n), (22p), (25n), (25p), sowie (21f), (22c) und (25c) wie die  $\mu$ - und  $\alpha$ -Werte durch die Grössen  $\mu^l$ ,  $\mu_1^z$ ,  $\mu_2^z$  usw. bestimmt sind. Letztere sind aber allgemein als Summe

$$u_1^z - Ts_1^z + p v_1^z$$

usw. durch Gleichung (9) definiert. Somit sind die chemischen Potentiale einer geordneten Mischphase bei der Ordnungskonzentration sowie der Fehlordnungsgrad  $\alpha$  allgemein bestimmt durch:

1. Das molekulare thermodynamische Potential der Gesamtphase

$$N \cdot \frac{G}{(N_1 + N_2)} \cong \mu^g.$$

2. Die Änderungen der Energie und des Oszillationsanteils der Entropie<sup>1)</sup> bei Einbau von Teilchen auf Fehlordnungsstellen (vgl. die Definition der Grössen  $u_1^z$  und  $s_1^z$  usw. auf S. 172 und 173).

Hierzu sei noch folgende Erläuterung gegeben. Für Typus I/II ist  $\alpha$  nach Gleichung (22c) durch die Summen  $(u_2^z + u_2^l)$  und  $(s_2^z + s_2^l)$  bestimmt. Diese sind gleich den Änderungen der Energie bzw. des Oszillationsanteils der Entropie beim Übergang von Teilchen 2 von regulären Gitterplätzen auf Zwischengitterplätze unter Ausbildung der entsprechenden Zahl von Leerstellen im Teilgitter 2 (Umordnungseffekt). Für  $\mu_2$  sind hingegen nach Gleichung (22n) die Differenzen  $\frac{1}{2} (u_2^z - u_2^l)$  und  $\frac{1}{2} (s_2^z - s_2^l)$  massgebend, und diese sind gleich dem arithmetischen Mittel der entsprechenden Energie- bzw. Entropieänderungen für das Hineinbringen von Teilchen 2 von aussen einmal auf Zwischengitterplätze, das andere Mal auf Leerstellen im Teilgitter 2<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Streng genommen wäre auch noch der Anteil der Glieder  $p v_1^z$  usw. zu berücksichtigen, doch ist deren Einfluss bei normalen Drucken praktisch vollständig belanglos. <sup>2)</sup> Vgl. hierzu die aus (22e) für  $\Delta x_2 = 0$  folgenden Beziehungen:

$$\frac{\partial N_2^z}{\partial N_2} = \frac{1}{2}; \quad \frac{\partial N_2^l}{\partial N_2} = -\frac{1}{2},$$

Beim Typus III/III ist  $\alpha$  durch die Werte  $(u^f + u_2^f)$  und  $(s_1^f + s_2^f)$  bestimmt. Das sind die Änderungen der Energie bzw. des Oszillationsanteils der Entropie beim Übergang von 1 Mol Teilchen der Sorte 1 von regulären Gitterplätzen auf Plätze des Teilgitters 2 unter gleichzeitiger Besetzung der freiwerdenden Plätze im Teilgitter 1 durch Teilchen 2 (Umordnungseffekte bei wechselseitiger Substitution).

Die Berechnungsmöglichkeit der Grössen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  erscheint z. B. im Hinblick auf die Lage des Existenzgebiets einer geordneten Mischphase im Gleichgewicht mit deren Nachbarphasen von Bedeutung (vgl. S. 192). Für intermetallische Mischphasen, wo wir die Arten der Fehlordnung übersehen können, wäre eine Abschätzung mit Hilfe von Analogieschlüssen usw. unter Umständen möglich. Darauf wäre zurückzukommen, sobald entsprechende experimentelle Untersuchungen vorliegen.

Von besonderem Interesse erscheint die Berechnungsmöglichkeit der chemischen Potentiale bei der Ordnungskonzentration für die Probleme der Ionenemission fester Salze. Für die Stärke des Emissionsstromes sind einmal die chemischen Potentiale der emittierten Teilchen in der emittierenden Phase massgebend, zum anderen der allerdings zunächst unbekannte elektrische Potentialsprung an der Oberfläche der emittierenden Phase gegen das Vakuum<sup>1)</sup>. Gerade bei Salzen sind jedoch die Fehlordnungsmöglichkeiten der einzelnen Ionen zur Zeit so unklar, dass auf eine weitere Diskussion der Grössen  $\mu_1$  und  $\mu_2$  zur Zeit verzichtet werden muss. Gleiches gilt für die Grösse  $\alpha$ , die für die Ionenbeweglichkeit in festen Salzen von Bedeutung ist (vgl. Abschn. 7).

Es sei noch darauf hingewiesen, dass durch Differentiation von  $\mu_1$  und  $\mu_2$  nach der Temperatur auch die partiellen Entropien  $s_1$  und  $s_2$  sowie die partiellen spezifischen Wärmen  $c_1$  und  $c_2$  erhalten werden können:

$$s_1 = - \frac{\partial \mu_1}{\partial T}; \quad c_1 = T \frac{\partial s_1}{\partial T} = - T \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}. \quad (27)$$

Diese Grössen können somit ebenfalls mit entsprechenden Beiträgen der einzelnen Fehlordnungsstellen in Zusammenhang gebracht

d. h. bei  $\Delta x_2 = 0$  neu hinzukommende Teilchen 2 werden zur Hälfte auf Zwischengitterplätze, zur Hälfte auf Leerstellen im Teilgitter 2 eingebaut.

<sup>1)</sup> Vgl. W. SCHOTTKY und H. ROTHE, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. 13, Teil 2. Leipzig 1928.

werden, was z. B. für die Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen von Bedeutung ist<sup>1)</sup>.

### c) Besprechung einiger Komplikationen.

Die im vorangehenden gemachten einschränkenden Annahmen werden in der Natur häufig nicht zutreffen. Wir besprechen daher einige Komplikationen und ihre Folgen.

1. Die Plätze im Teilgitter der einen Komponente sind untereinander nicht sämtlich gleichwertig (z. B. vermutlich im  $O$ -Gitter bei  $U_3O_8$ ). Infolgedessen haben wir für Leerstellen und Falschbesetzungen in einem derartigen Teilgitter mit mehreren Möglichkeiten zu rechnen. Dann sind die Ansätze in Abschn. a) entsprechend zu erweitern. Die Lösungen von Abschn. b) behalten jedoch unverändert ihre Form bei, da die Leerstellen verschiedener Art von gleichem Typus einander proportional sind, wenigstens solange Gleichung (1) gilt. Lediglich die Gleichungen für  $\mu_1$  und  $\mu_2$  sowie  $\alpha$  nehmen naturgemäss eine andere Gestalt an, was jedoch praktisch zunächst ohne Interesse ist. Analoges würde gelten, wenn die Zwischengitterplätze untereinander nicht gleichwertig sind.

2. Bisher war angenommen, dass die einzelnen Fehlordnungsstellen in statistischer Unordnung verteilt sind. Es kann der besondere Fall eintreten, dass überwiegend paarweises Auftreten von Leerstellen oder Falschbesetzungen an unmittelbar benachbarten Plätzen erfolgt. Z. B. erscheint das Auftreten von Doppelfehlstellen beim Abbau von Ammoniakaten mit der Koordinationszahl 8 oder 6 wahrscheinlich, indem partiell Konfigurationen mit der Koordinationszahl 6 bzw. 4 auftreten. Dieser Fall ist am einfachsten zu behandeln, wenn man  $(NH_3)_2$  als komplexe Teilchenart einführen kann und dann die Aktivität von  $NH_3$  einfach proportional der Quadratwurzel aus der Aktivität von  $(NH_3)_2$  setzt. Eine neue Ableitung wird jedoch erforderlich, wenn etwa bei Überschuss von  $NH_3$  Einzelmolekeln eingebaut werden, bei Unterschuss jedoch Doppelfehlstellen auftreten.

3. Die Zahl der Fehlordnungsstellen ist in einzelnen Fällen nicht mehr klein gegen die Zahl der Gitterplätze. Die Behandlung des Übergangsgebiets zwischen Ordnung und Unordnung dürfte im allgemeinen sehr schwierig werden. Einige qualitative Bemerkungen sind bereits von W. SCHOTTKY<sup>2)</sup> gemacht worden, besonders auch im Hin-

<sup>1)</sup> Vgl. C. WAGNER, Ann. Physik (5) 3, 629. 1929. 6, 270. 1930.

<sup>2)</sup> W. SCHOTTKY, Thermodynamik, S. 378 bis 380. Berlin 1929.



blick auf die TAMMANNsche Theorie von Ordnungszuständen innerhalb kontinuierlicher Mischkristallreihen<sup>1)</sup>. Hier erscheint zunächst nur die Untersuchung einfacherer Teilprobleme möglich, doch soll auch hiervon abgesehen werden, bis sich durch eingehendere Vergleiche mit experimentellen Daten die hier entwickelte Theorie bei geordneten Mischphasen mit geringen Abweichungen vom Ordnungszustand als fruchtbar erwiesen hat.

#### 4. Allgemeine thermodynamische Anwendungen.

Die in Abschn. 3 entwickelten Formeln für die chemischen Potentiale und die Aktivitäten können im besonderen dazu dienen, Gleichgewichte geordneter Mischphasen mit anderen Phasen zu diskutieren. Das ist bereits an anderer Stelle geschehen<sup>2)</sup>, allerdings unter Beschränkung auf geordnete Molekülphasen und geordnete Mischphasen, die dem Typus I/I oder I/II mit  $\nu_1:\nu_2=1:1$  entsprechen. Die Ergebnisse für den Typus III/III zeigen zwar im einzelnen Abweichungen, insbesondere durch das Hinzutreten der Zahlenfaktoren  $\frac{\nu_2}{(\nu_1 + \nu_2)}$  bzw.  $\frac{\nu_1}{(\nu_1 + \nu_2)}$ , doch wird hierdurch die allgemeine Form der Gesetzmässigkeiten nicht beeinflusst, so dass eine spezielle Anführung der Gleichungen für Typus III/III sich erübrigt. Es möge lediglich eine Aufzählung der an anderer Stelle behandelten speziellen Gleichgewichte hier Platz finden.

1. Partial- und Totaldampfdrucke<sup>3)</sup>. Da bei idealem Verhalten der Gasphase die Aktivitäten gleich den Partialdampfdrücken relativ zu denjenigen der Ordnungskonzentration sind, können diese somit ohne weiteres aus den Gleichungen in Abschn. 3 abgelesen werden. Besonders charakteristisch für geordnete Mischphasen ist das steile Ansteigen der Partialdrucke bei sehr kleinen Konzentrationsänderungen (vgl. Fig. 9). Die Besprechung von Erscheinungen an einigen speziellen Systemen erfolgt in Abschn. 8 und 9.

2. Gleichgewicht zwischen einer geordneten Mischphase und einer flüssigen Phase. Gleichgewicht zwischen zwei geordneten Mischphasen derselben Ordnungskonzentration<sup>4)</sup>. Da die Konzentrationstemperaturkurven dieser Gleich-

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, Z. anorg. Ch. **107**, 1. 1919.    <sup>2)</sup> W. SCHOTTKY, H. ÜLICH und C. WAGNER, Thermodynamik. Berlin 1929.    <sup>3)</sup> Loc. cit., S. 390.    <sup>4)</sup> Loc. cit., S. 401 bis 410.

gewichte für beide der beteiligten Phasen im allgemeinen nur sehr ungenau gemessen worden sind, sei auf die zahlenmässige Auswertung von Beispielen verzichtet. Es mag nur besonders darauf hingewiesen werden, dass das Maximum der Schmelzkurve einer geordneten Mischphase im allgemeinen mit der Ordnungskonzentration nicht zusammenfällt, sofern eine endliche Variationsbreite der Zusammensetzung der festen Phase vorliegt. Gleiches gilt auch für die Ausscheidung einer geordneten Mischphase aus einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen. Die Abweichung von der Ordnungskonzentration ist allerdings im allgemeinen klein. Als Beispiel, wo Abweichungen beobachtet sind, sei auf die Untersuchungen von W. WEBER<sup>1)</sup> am System Gold—Kupfer verwiesen (vgl. auch Abschn. 9). Die Maximaltemperatur für das Existenzgebiet der Phase  $AuCu$  liegt hiernach nicht bei 50, sondern bei 49 Atomproz.  $Au$ . Ferner für die Phase  $AuCu_3$  nicht bei 25, sondern bei 26 Atomproz.  $Au$ . Derartige Abweichungen der Lage des Temperaturmaximums von der Ordnungskonzentration haben bisweilen Erstaunen hervorgerufen, sind jedoch auch im Sinne einer ganz allgemeinen thermodynamischen Behandlung ohne spezielle Voraussetzungen zu erwarten.

3. Gleichgewicht zweier geordneter Mischphasen verschiedener Ordnungskonzentration<sup>2)</sup>.

4. Gleichgewicht einer geordneten Mischphase mit der nahezu reinen Kristallart der einen Komponente<sup>3)</sup>.

Hier sei besonders darauf hingewiesen, dass bei geeigneten Werten von  $\mu_1$  und  $\mu_2$  relativ zu den  $\mu$ -Werten der Nachbarphasen die Ordnungskonzentration auch ausserhalb des Existenzgebiets der betreffenden Phase liegen kann. Dementsprechende Beobachtungen liegen z. B. für das System Kupfer—Zink vor, wo die Ordnungskonzentration der sogenannten  $\beta$ -Phase mit 50 Atomproz. anzunehmen ist, während die Ausdehnung des Existenzgebiets bei 500° C zu 51.5 bis 56.5 Atomproz.  $Cu$  angegeben wird<sup>1)</sup>. Um die Bedingungen für das Zustandekommen dieser Erscheinung klarer zu sehen, diene folgendes schematische Beispiel. In einem Zweistoffsystem seien bei bestimmter Temperatur folgende drei Phasen stabil (vgl. Fig. 2):

1. Kristallart  $\alpha$  = nahezu reine Phase der Komponente 1; chemisches Potential der (quasi reinen) Komponente 1 gleich  $\mu^{(1)}$ .

<sup>1)</sup> W. WEBER, Zur Kenntnis des Zustandsdiagramms der Kupfer-Goldlegierungen. Diss., Stuttgart 1927.    <sup>2)</sup> Loc. cit., S. 411.    <sup>3)</sup> Loc. cit., S. 412.

2. Kristallart  $\beta$  = geordnete Mischphase der Ordnungskonzentration 1:1 vom Typus III/III. Für die Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale sind die Formeln (25m) und (25o) zu verwenden.

3. Kristallart  $\gamma$  = nahezu reine Phase der Komponente 2, chemisches Potential der Komponente 2 gleich  $\mu^{(2)}$ .

Die Gleichgewichtskonzentration  $\Delta x'_2$  der  $\beta$ -Phase im Gleichgewicht mit der  $\alpha$ -Phase ist aus der Gleichheit der chemischen Potentiale des Stoffes 1 zu entnehmen:

$$\mu^{(1)} = \mu_1 + \frac{1}{2} RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x'_2}{2\alpha} \right)^2} - \frac{\Delta x'_2}{2\alpha} \right). \quad (28a)$$

Ebenso ergibt sich die Konzentration  $\Delta x''_2$  der  $\beta$ -Phase im Gleichgewicht mit der  $\gamma$ -Phase aus der Gleichheit der chemischen Potentiale des Stoffes 2:

$$\mu^{(2)} = \mu_2 + \frac{1}{2} RT \ln \left( \sqrt{1 + \left( \frac{\Delta x''_2}{2\alpha} \right)^2} + \frac{\Delta x''_2}{2\alpha} \right). \quad (28b)$$

Umformung von Gleichung (28a) und (28b) liefert die expliziten Formulierungen:

$$\Delta x'_2 = -\alpha \cdot \left[ e^{\frac{2(\mu^{(1)} - \mu_1)}{RT}} - e^{-\frac{2(\mu^{(1)} - \mu_1)}{RT}} \right]. \quad (28c)$$

$$\Delta x''_2 = \alpha \cdot \left[ e^{\frac{2(\mu^{(2)} - \mu_2)}{RT}} - e^{-\frac{2(\mu^{(2)} - \mu_2)}{RT}} \right]. \quad (28d)$$

Aus den Gleichungen (28c) und (28d) folgt als einzige einschränkende Bedingung dafür, dass überhaupt ein endlicher Existenzbereich der  $\beta$ -Phase vorhanden ist:

$$\mu^{(1)} + \mu^{(2)} > \mu_1 + \mu_2 \quad \text{oder} \quad \frac{1}{2} \{ \mu^{(1)} + \mu^{(2)} \} > \mu^g. \quad (28e)$$

Im übrigen sind beliebige Werte von  $\mu_1$  und  $\mu_2$  möglich. Im einzelnen können wir folgende Fälle unterscheiden.

a)  $\Delta x'_2 < 0$ ,  $\Delta x''_2 > 0$ , d. h. die Ordnungskonzentration fällt in das Existenzgebiet der  $\beta$ -Phase, wenn:

$$\mu^{(1)} > \mu_1; \quad \mu^{(2)} > \mu_2. \quad (28f)$$

b)  $\Delta x'_2 < 0$ ,  $\Delta x''_2 < 0$ , die Ordnungskonzentration liegt ausserhalb des Existenzgebiets der  $\beta$ -Phase bei grösseren  $x_2$ -Werten, wenn:

$$\mu^{(1)} > \mu_1; \quad \mu^{(2)} < \mu_2. \quad (28g)$$

<sup>1)</sup> O. BAUER und M. HANSEN, Der Aufbau der Kupfer-Zinklegierungen (Mitt. a. d. Mat.-Prüf.-Amt u. d. Kaiser Wilhelm-Institut f. Metallforsch., Sonderheft IV, Berlin 1927).

c)  $\Delta x'_2 > 0$ ,  $\Delta x''_2 > 0$ , die Ordnungskonzentration liegt ausserhalb des Existenzgebiets der  $\beta$ -Phase bei kleineren  $x_2$ -Werten, wenn:

$$\mu^{(1)} < \mu_1; \quad \mu^{(3)} > \mu_3. \quad (28h)$$

Aus Gleichung (28c) und (28d) kann ferner abgeleitet werden, dass der Existenzbereich der homogenen intermediären Kristallart für  $T \rightarrow 0$  unendlich klein wird (vgl. S. 165).

5. Elektromotorische Kräfte galvanischer Ketten mit geordneten Mischphasen. Vgl. hierzu das spezielle Beispiel in Abschnitt 9c.

### 5. Die Veränderlichkeit der Gitterkonstanten geordneter Mischphasen mit der Zusammensetzung.

Bereits in Abschn. 3 haben wir das Volumen geordneter Mischphasen als Funktion der einzelnen Teilchenzahlen hingeschrieben. Führen wir die aus den entsprechenden Gleichungen von Abschn. 3 zu entnehmenden Zahlen der Störungsstellen, ausgedrückt durch die Molenbrüche, ein, so erhalten wir für die Veränderlichkeit des Volumens pro Gitterplatz  $\frac{V}{N^g}$  mit der Zusammensetzung:

1. Typus I/II [vgl. Gleichung (7), (22k) und (22l)]:

$$\frac{V}{N^g} = \frac{1}{N} \cdot \left\{ V^g + (v_2^z - v_2^l) \cdot \frac{v_1 + v_2}{2v_1} \cdot \Delta x_2 + (v_2^z + v_2^l) \cdot \sqrt{\alpha^2 + \left( \frac{v_1 + v_2}{2v_1} \Delta x_2 \right)^2} \right\} \quad (29a)$$

2. Typus III/III [vgl. Gleichung (7), (25k) und (25l)]:

$$\frac{V}{N^g} = \frac{1}{N} \cdot \left\{ v^g + (v_2^f - v_1^f) \cdot \frac{1}{2} \Delta x_2 + (v_1^f + v_2^f) \cdot \sqrt{\alpha^2 + \left( \frac{1}{2} \Delta x_2 \right)^2} \right\} \quad (29b)$$

Aus Strukturuntersuchungen mittels Röntgenstrahlen sind die Gitterkonstanten und damit auch das diesen proportionale Volumen pro Gitterplatz leicht zu erhalten. Die genauere Analyse der Veränderlichkeit von  $\frac{V}{N^g}$  bzw. der Gitterkonstanten<sup>1)</sup> mit  $\Delta x_2$  würde sodann die

<sup>1)</sup> Bei einfachen Mischkristallen mit nicht allzu grosser Veränderlichkeit der Gitterkonstanten kommt es praktisch bekanntlich auf das gleiche heraus, für das Molvolumen oder für die Gitterkonstanten eine lineare Veränderlichkeit mit der Konzentration anzunehmen. Entsprechend könnte man an Stelle einer linearen Abhängigkeit des Volumens von der Zahl der Fehlordnungsstellen auch eine analoge Gleichung für die Gitterkonstanten ansetzen, praktisch ohne Abweichung im Ergebnis.

Parameter  $v_1^g$ ,  $(v_2^z - v_2^l)$ ,  $(v_2^z + v_2^l)$  und  $\alpha$  (Typus I II) bzw.  $v_1^g$ ,  $(v_2^f + v_2^l)$ ,  $(v_1^f + v_2^f)$  und  $\alpha$  (Typus III III) ergeben. Im besonderen erscheint die Bestimmung des Parameters  $\alpha$  von grossem Interesse, um einen Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden anzustellen.

Der Faktor vor dem Wurzelausdruck in Gleichung (29a) bzw. (29b) dürfte allerdings ziemlich klein sein, so dass möglicherweise praktisch nur eine lineare Veränderlichkeit von  $\frac{V}{N^g}$  mit  $\Delta x_2$  festzustellen ist. Die Faktoren  $(v_2^z + v_2^l)$  bzw.  $(v_1^f + v_2^f)$  haben die Bedeutung der auf S. 188f. erwähnten „Umordnungseffekte“ ohne Änderung der Bruttozusammensetzung. Da aber allgemein das Molvolumen einer Mischphase in erster Linie rein additiv aus derjenigen der Komponenten berechnet werden kann, dürften die Volumenänderungen bei innerer Umordnung nur klein sein.

## 6. Die Veränderlichkeit des spezifischen elektrischen Widerstands metallisch geordneter Mischphasen mit der Zusammensetzung.

Auf Grund der SOMMERFELDSchen Elektronentheorie der Metalle<sup>1)</sup> sowie einer Arbeit von V. HOUSTON<sup>2)</sup>, hat L. NORDHEIM<sup>3)</sup> eine Deutung für die Widerstandszunahme eines Metalls durch gelöste Fremdstoffe gegeben. Hiernach ist die Streuung von Elektronenwellen an den in statistischer Unordnung eingebauten Fremdatomen die Ursache des sogenannten Zusatzwiderstands, der sich bei Mischkristallen zu dem additiv aus den reinen Komponenten berechneten Widerstand addiert. Bei geringem Fremdstoffzusatz ist der Zusatzwiderstand der zugesetzten Menge proportional.

Analog ist bei geordneten Mischphasen metallischer Natur<sup>4)</sup> der Zusatzwiderstand als lineare Funktion der einzelnen Störungsstellen relativ zur Gesamtzahl der Gitterplätze anzusetzen, so dass sich für den gesamten spezifischen elektrischen Widerstand einer geordneten Mischphase ergibt:

$$w = w^g + \frac{N_1^z}{N^g} w_1^z + \frac{N_2^z}{N^g} w_2^z + \frac{N_1^l}{N^g} w_1^l + \frac{N_2^l}{N^g} w_2^l + \frac{N_1^f}{N^g} w_1^f + \frac{N_2^f}{N^g} w_2^f. \quad (30a)$$

<sup>1)</sup> Z. Physik **47**, 1, 33. 1927. Naturw. **15**, 825. 1927. **16**, 374. 1928. <sup>2)</sup> V. HOUSTON, Z. Physik **48**, 449. 1928. <sup>3)</sup> L. NORDHEIM, Naturw. **16**, 1042. 1928. <sup>4)</sup> D. h. Phasen mit praktisch ausschliesslicher Elektronenleitung und relativ kleinem spezifischen Widerstand. Die Frage nach der Behandlung anderer Systeme (z. B.  $Cu_2O$ ) muss offen bleiben.



Hierin bedeutet  $w^g$  den spezifischen elektrischen Widerstand des ungestörten Gitters. Dieser rührt von der Streuung der Elektronenwellen durch die statistisch ungeordnete Verteilung der Schwingungsenergie auf die einzelnen Atome her. Genau so wie bei reinen Metallen ist dieser Anteil etwa proportional der absoluten Temperatur (ausgenommen bei sehr tiefen Temperaturen). Der Koeffizient  $w_1^z$  bedeutet die Widerstandserhöhung beim Einbau von Atomen der Sorte 1 auf Zwischengitterplätze, dividiert durch die Gesamtzahl der Gitterplätze:

$$w_1^z = N^g \cdot \frac{\partial w}{\partial N_1^z}.$$

Im gleichen Sinne sind die übrigen Koeffizienten definiert. Sie sind in erster Näherung als temperaturunabhängig anzusehen.

Für metallische Systeme interessiert im wesentlichen der Typus III III (wechselseitige Substitution). Wir benutzen die Formeln (25k) und (25l) und erhalten:

$$w = w^g + (w_2^f - w_1^f) \cdot \frac{1}{2} \Delta x_2 + (w_1^f + w_2^f) \cdot \sqrt{\alpha^2 + \left(\frac{1}{2} \Delta x_2\right)^2}. \quad (30b)$$

Unter der Annahme grössenordnungsmässiger Gleichheit von  $w_1^f$  und  $w_2^f$  ergibt sich eine Hyperbel mit scharf ausgeprägtem Minimum im Widerstands-Molenbruch-Diagramm. Entsprechend ergibt sich im Leitfähigkeits-Molenbruch-Diagramm die reziproke Kurve mit ausgeprägtem Maximum<sup>1)</sup>. Das entspricht durchaus dem bekannten empirischen Befund, wonach intermetallische Verbindungen, soweit sie eine nennenswerte Aufnahme überschüssiger Anteile der Komponenten zeigen, durch „Spitzen“ im Leitfähigkeits-Konzentrations-Diagramm gekennzeichnet sind. Besonders bemerkt sei noch, dass das Maximum bzw. Minimum wiederum im allgemeinen nicht bei der Ordnungskonzentration liegt. Nur im Falle  $w_1^f = w_2^f$  ergibt sich für das Widerstands-Molenbruch-Diagramm eine zum Koordinatensystem symmetrische Hyperbel mit dem Minimum bei der Ordnungskonzentration.

In gewissen Fällen, z. B.  $Fe_4N$ , ist auch mit Typus I/II zu rechnen. Hier wird gelten:

$$w = w^g + (w_2^z - w_1^z) \cdot \frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \Delta x_2 + (w_2^z + w_1^z) \cdot \sqrt{\alpha^2 + \left(\frac{\nu_1 + \nu_2}{2\nu_1} \Delta x_2\right)^2}. \quad (30c)$$

<sup>1)</sup> Eine Deutung des Leitfähigkeits-Molenbruchs-Diagramms im Sinne der älteren Elektronentheorie unter Hinzunahme von neueren Überlegungen von K. HÖJENDAHL hat G. BORELIUS gegeben. Vgl. K. HÖJENDAHL, Phil. Mag. (6) 48, 349. 1924. G. BORELIUS, Ann. Physik (4) 77, 109. 1928.

Interessant erscheint vor allem die Möglichkeit, durch mathematische Analyse der Widerstands-Konzentrations-Isothermen den Parameter  $\alpha$  auf einem neuen, völlig unabhängigen Wege zu berechnen und mit dem aus rein thermodynamischem Wege erhaltenen Wert zu vergleichen (vgl. Abschn. 9e).

Gleichzeitig mit dem Minimum der Widerstandskurven findet man empirisch auch Maxima des Temperaturkoeffizienten  $\left(\frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dT}\right)$ . Auch das ist auf Grund der Theorie verständlich. Wie schon erwähnt, ist in Gleichung (30a) das Glied  $w^g$  etwa der absoluten Temperatur proportional, während die übrigen Glieder (bei festgehaltener Zahl der Fehlordnungsstellen) etwa temperaturunabhängig sind. Bei nahezu ungestörtem Gitter ( $\Delta x_2 = 0$ ,  $\alpha \ll 1$ ) wird daher der Temperaturkoeffizient nahezu den Wert reiner Metalle erreichen  $\left(\sim \frac{1}{T}\right)$ , während er bei Überschuss einer Komponente kleiner sein muss. Dann gilt:

$$\frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dT} \cong \frac{1}{w} \cdot \frac{\partial w^g}{\partial T} \cong \frac{w^g}{w} \cdot \frac{1}{T}, \quad \text{d. h. } \frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dT} < \frac{1}{T}, \quad \text{wenn } w > w^g. \quad (30d)$$

Eine genauere Analyse der Kurven für die Konzentrationsabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten dürfte erst nach Ausbau der Theorie in Frage kommen. Es ist ferner möglich, dass bei Leitfähigkeitsmessungen teilweise instabile Zustände zur Untersuchung gelangen, die etwa einem Gleichgewicht bei höherer Temperatur entsprechen, das bei Abkühlung „eingefroren“ ist.

Die vorstehenden Überlegungen sind zunächst nur als erste Näherung aufzufassen. Die weitere Ausgestaltung der Theorie des elektrischen Widerstands metallischer geordneter Mischphasen in Verbindung mit Experimentaluntersuchungen erscheint wünschenswert.

## 7. Weitere Anwendungen der Fehlordnungstheorie.

Es liegt nahe, für weitere Eigenschaften geordneter Mischphasen, wie Thermokraft, Wärmeausdehnungskoeffizient, Wärmeleitvermögen, Härte usw. analoge Gleichungen wie für das Volumen oder den elektrischen Widerstand in Abschn. 5 und 6 anzusetzen. Die genannten Eigenschaften sind jedoch verhältnismässig wenig einfach, so dass der theoretische Zusammenhang vielfach noch ziemlich undurchsichtig erscheint. Überdies sind die betreffenden Grössen häufig nicht mit genügender Genauigkeit messbar, um etwa eine genauere Analyse der Kurven der Konzentrationsabhängigkeit durchführen zu können.

An dieser Stelle sei nur noch auf die Bedeutung der Fehlordnungsstellen für die Erscheinungen der Diffusion und Ionenwanderung in festen Salzen hingewiesen. Man hat z. B. angenommen, dass die jeweils wandernden Teilchen sich auf Zwischengitterplätzen befinden<sup>1)</sup>. Andererseits erscheint auch eine Wanderung über Leerstellen möglich, indem eines der benachbarten Teilchen von seinem Platz auf die Leerstelle herüberwechselt und sofort, wobei sich die Leerstelle in umgekehrter Richtung des Massentransports verschiebt<sup>2)</sup>. Im allgemeinen wird hierbei an Fehlordnungsstellen gedacht, die mit dem Kristallgitter im thermodynamischen Gleichgewicht stehen. Die Beteiligung von Lockerstellen, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen, wird insbesondere von A. SMEKAL<sup>3)</sup> angenommen.

Die Bedeutung von Fehlordnungsstellen für Diffusion und Ionenbeweglichkeit dürfte kaum zu bezweifeln sein, aber ihre sichere Erfassung, sowohl der Qualität wie der Quantität nach, ist bis jetzt noch nicht gelungen. Die weitere Erforschung der Fehlordnungserscheinungen, speziell in geordneten Mischphasen, erscheint aber geeignet, allgemein Beiträge zur Klärung des Platzwechselmechanismus in kristallisierten Phasen zu liefern<sup>4)</sup>.

## 8. Beispiele für geordnete Mischphasen mit Leerstellen im Teilgitter der einen Komponente als überwiegender Fehlordnungsmöglichkeit.

### a) Allgemeines.

Von W. BILTZ, G. F. HÜTTIG, A. SIMON u. a. sowie ihren Mitarbeitern<sup>5)</sup>, sind nach der sogenannten Abbaumethode eine grosse Reihe von Partialdruckbeobachtungen an geordneten Mischphasen mit endlicher Variationsbreite der Zusammensetzung ausgeführt worden. Untersucht wurden vor allem Hydrate und Ammoniakate von Salzen und ähnlichen Verbindungen sowie Metalloxyde. Grossenteils sind erhebliche Komplikationen vorhanden. Teilweise stellen sich die Gleichgewichtsdrucke nur ausserordentlich langsam ein. Vielfach dürften auch die Grundannahmen dieser Arbeit nicht hinreichend erfüllt sein. So treten grössere Übergangsgebiete auf, in denen die Zahl

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. J. FRENKEL, Z. Physik 35, 652. 1926.    <sup>2)</sup> J. FRENKEL, loc. cit. C. WAGNER, Ann. Physik (5) 6, 370. 1930.    <sup>3)</sup> A. SMEKAL, Z. techn. Phys. 8, 561. 1927.    <sup>4)</sup> Über die Theorie der Diffusion in geordneten Mischphasen wird später berichtet werden.    <sup>5)</sup> Meist erschienen in Z. anorg. Chem. Vgl. auch die Zusammenstellung bei G. F. HÜTTIG, loc. cit.

der Störungsstellen nicht mehr als klein gegen die Zahl der normalen Gitterplätze angesehen werden kann. Ferner ist in einer Reihe von Fällen mit dem Auftreten von „Doppelfehlstellen“ zu rechnen, z. B. bei dem Übergang von der Konfigurationszahl 8 zu 6 oder von 6 zu 4 bei komplexen Verbindungen (vgl. S. 190). Aus der grossen Reihe der Untersuchungen ist daher nur ein Beispiel herausgegriffen, ohne dass damit gesagt sein soll, dass nicht noch weitere Beispiele zu finden wären. Ganz allgemein dürfte aber das qualitative Verständnis auch der nicht quantitativ zu behandelnden Systeme durch die hier wiedergegebenen Überlegungen erheblich gefördert werden.

Die nachfolgend besprochene geordnete Mischphase von der Grundzusammensetzung  $U_3O_8$  stellt insofern einen einfachen Sonderfall dar, als praktisch zunächst nur eine Fehlordnungsmöglichkeit zu berücksichtigen zu sein scheint, nämlich das Auftreten von Leerstellen im Teilgitter der flüchtigen Komponente. Die Aktivität bzw. der Partialdruck dieses Bestandteils ist also nach Gleichung (24a) umgekehrt proportional der Abweichung von der Ordnungskonzentration zu setzen.

#### b) (3)-Uran-(8)-oxyd.

W. BILTZ und H. MÜLLER<sup>1)</sup> haben die Sauerstoffgleichgewichtsdrucke von Uranoxyden verschiedener Zusammensetzung gemessen. Systeme mit mehr Sauerstoff, als der Formel  $U_3O_8$  entspricht, sollen hier nicht diskutiert werden, da der Sauerstoffüberschuss meist grösser war, als nach den Vereinfachungen dieser Theorie zulässig ist. Auf die Versuche mit homogenen Phasen, die weniger Sauerstoff enthalten als der Formel  $U_3O_8$  entspricht, wollen wir Formel (24a) anwenden. Wie schon in Abschn. a) erwähnt, werden (im Sinne einer heuristischen Annahme) Leerstellen im Teilgitter der Sauerstoffatome als praktisch allein massgebende Fehlordnungsmöglichkeit betrachtet.

Gemessen wird der Partialdruck  $p_{O_2}$  der Sauerstoffmoleküle, und dieser ist proportional dem Quadrat des Druckes der Sauerstoffatome und damit auch dem Quadrat der Aktivität der Sauerstoffatome, so dass wir an Stelle von Gleichung (24a) auch schreiben können:

$$p_{O_2} = \frac{C}{(\Delta x_2)^2}. \quad (31a)$$

Hierin bedeutet  $C$  einen nicht näher interessierenden Proportionalitätsfaktor und  $\Delta x_2$  die Differenz des Molenbruchs an Sauerstoff  $x_2$  gegenüber dem Molenbruch  $x_2$  der Ordnungskonzentration.

<sup>1)</sup> W. BILTZ und H. MÜLLER, Z. anorg. Chem. 163, 257. 1927.

An Stelle der Molenbrüche verwenden W. BILTZ und H. MÜLLER in ihrer Darstellung die Zahl der Sauerstoffatome pro Uranatom zur Charakterisierung der Zusammensetzung. Diese Grösse möge mit  $y$  bezeichnet werden, der Unterschied gegenüber dem der Formel  $U_3O_8$  entsprechenden Wert von 2.667 mit  $\Delta y = y - 2.667$ . In dem geringen Variationsbereich, der hier in Frage kommt, sind  $\Delta y$  und  $\Delta x_2$  einander proportional zu setzen. Folglich kann an Stelle von Gleichung (31a) geschrieben werden:

$$p_{O_2} = \frac{C'}{(\Delta y)^2} \quad (31b)$$

( $C'$  ein neuer Proportionalitätsfaktor). Die absolute Bestimmung der Grösse  $\Delta y$  stellt ausserordentlich hohe Anforderungen an die Genauigkeit der chemischen Analyse, die kaum erreicht werden kann. Geht man jedoch von einem bestimmten Präparat von annähernd bekannter Zusammensetzung aus, so können die Änderungen des Sauerstoffgehalts relativ zum Anfangsgehalt durch gasvolumetrische Bestimmung des dem Bodenkörper entzogenen Gases im Tensieudionometer recht genau erhalten werden. An Stelle von Gleichung (31b) sei daher geschrieben:

$$p_{O_2} = \frac{C'}{(\Delta y^0 + \Delta y)^2} \quad (31c)$$

Hierin bedeutet  $\Delta y^0$  die zunächst unbekannte Differenz der Sauerstoffatomzahl pro Uranatom gegenüber dem stöchiometrischen Wert 2.667 bei Versuchsbeginn, und  $\Delta y$  ist die gasvolumetrisch

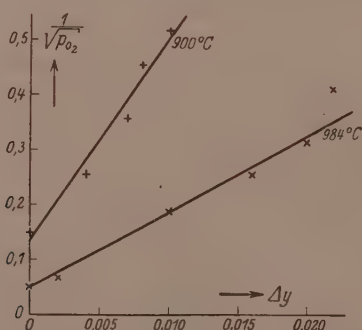


Fig. 11. Sauerstoffpartialdrucke von (3)-Uran-(8)-oxyd variabler Zusammensetzung nach Messungen von W. BILTZ und H. MÜLLER.  $p_{O_2}$  Sauerstoffdruck in Millimeter Hg.  $\Delta y$  Änderung der Sauerstoffatomzahl pro Uranatom im Laufe des Abbauersuchs.  
+ Isotherme für 900° C. × Isotherme für 984° C.



bestimmte Änderung der Sauerstoffatomzahl pro Uranatom im Laufe des Abbaubersuchs. An Stelle von Gleichung (31c) kann auch geschrieben werden:

$$\frac{1}{\sqrt{p_{O_2}}} = \frac{1}{\sqrt{C'}} \cdot (\Delta y^0 + \Delta y), \quad (31d)$$

d. h. der reziproke Wert aus der Wurzel des Sauerstoffdruckes soll sich als lineare Funktion der Änderungen des Sauerstoffgehalts darstellen lassen. Die geometrische Darstellung der Isothermen für 900° und 984° C in Fig. 11 bestätigt diese Erwartung. Eine analoge Darstellung der Versuche bei 1160° C liefert ein weniger klares Bild, auf dessen Wiedergabe daher verzichtet ist.

## 9. Beispiele für die Berechnung des Fehl Ordnungsgrades geordneter Mischphasen aus experimentellen Daten.

### a) Allgemeines.

Für die Charakterisierung des Ordnungszustands einer Mischphase ist die Berechnung des Fehl Ordnungsgrades auf Grund eines angenommenen Modells (Typus I/II oder III/III) das zweckmässigste Hilfsmittel. Ergibt sich hierbei der Fehl Ordnungsgrad  $\alpha$  klein gegen 1, so ist der Ordnungscharakter erwiesen. Ergibt sich hingegen  $\alpha$  von der Grössenordnung 0.1 bis 1, so ist eine mehr statistisch ungeordnete Atomverteilung anzunehmen, in der allerdings gewisse Teilchenkombinationen bevorzugt sein können, ohne dass es jedoch einen Sinn hat, einen idealen Ordnungszustand zu postulieren, wie er sich etwa mit sinkender Temperatur einstellen würde. Zwischen Ordnung und Unordnung liegt naturgemäss ein Übergangsgebiet, das sehr viel schwieriger zu behandeln ist (vgl. S. 190).

Qualitativ ist die Entscheidung: Ordnung—Unordnung schon häufig durch röntgenographische Untersuchungen erfolgt<sup>1)</sup>. Über den Grad der Ordnung vermag jedoch diese Methode bis jetzt kaum Auskunft zu geben. Hierzu erscheinen die nachfolgend mitgeteilten thermodynamisch-elektrischen Methoden gut geeignet, wenn auch die quantitativen Angaben zur Zeit nur die Grössenordnung charakterisieren. Im besonderen sind diese Methoden auch zur qualitativen Entscheidung heranzuziehen, wenn die Deutung der Röntgenuntersuchungen nicht gelingt, wie z. B. bei sehr komplizierten Gittertypen oder wenn

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. WESTGREN und G. PHRAGMÉN, loc. cit. M. C. NEUBURGER, loc. cit.

das Streuvermögen der beiden Komponenten sehr ähnlich ist, wie z. B. bei Kupfer-Zink oder Wismut-Thallium.

Die Berechnung des Fehlordnungsgrades aus thermodynamischen Daten läuft allgemein darauf hinaus, die Differenz der chemischen Potentiale  $a_2'' - a_2'$  bzw. das Verhältnis der Aktivitäten  $a_2'' : a_2'$  der einen Komponente bei zwei verschiedenen Zusammensetzungen ( $1x_2''$  und  $1x_2'$ ) der betreffenden geordneten Mischphase zu bilden. Sodann gelten folgende Gleichungen.

a) Für Typus I/II [vgl. Abschn. 3, Gleichung (22q)]:

$$\frac{a_2''}{a_2'} = \frac{\sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{r_1 - r_2}{2r_1} 1x_2'\right)^2} + \frac{r_1 + r_2}{2r_1} 1x_2''}{\sqrt{\alpha^2 - \left(\frac{r_1 + r_2}{2r_1} 1x_2'\right)^2} - \frac{r_1 - r_2}{2r_1} 1x_2''} \quad (31a)$$

oder aufgelöst nach  $\alpha^2$ :

$$\alpha^2 = 4 \left( \frac{r_1 - r_2}{2r_1} \right)^2 \frac{\left( \frac{a_2''}{a_2'} \right)^2 \cdot [(1x_2')^2 + (1x_2'')^2] - \left( \frac{a_2''}{a_2'} \right) \cdot \left[ \left( \frac{a_2''}{a_2'} \right)^2 + 1 \right] \cdot 1x_2' \cdot 1x_2''}{\left[ \left( \frac{a_2''}{a_2'} \right)^2 - 1 \right]^2} \quad (31b)$$

b) Für Typus III/III [vgl. Abschn. 3, Gleichung (25r)]:

$$\frac{a_2''}{a_2'} = \left( \frac{\sqrt{\alpha^2 - \left( \frac{1}{2} 1x_2'' \right)^2} - \frac{1}{2} 1x_2''}{\sqrt{\alpha^2 - \left( \frac{1}{2} 1x_2' \right)^2} + \frac{1}{2} 1x_2'} \right)^{\frac{r_1 + r_2}{r_1}} \quad (32a)$$

oder aufgelöst nach  $\alpha^2$ :

$$\alpha^2 = \frac{A^2 \cdot [(1x_2')^2 + (1x_2'')^2] - A \cdot [A^2 + 1] \cdot 1x_2' \cdot 1x_2''}{[A^2 - 1]^2} \quad (32b)$$

worin  $A$  bedeutet:

$$A = \left( \frac{a_2''}{a_2'} \right)^{\frac{r_1 + r_2}{r_1}} \quad (32b')$$

Welche speziellen Konzentrationen  $1x_2'$  und  $1x_2''$  für diese Berechnung herangezogen werden, ist im Prinzip gleichgültig. Aus Gründen der Genauigkeit empfiehlt es sich jedoch, möglichst den einen Wert positiv, den anderen Wert negativ zu wählen. Aus messtechnischen Gründen ist es ferner häufig zweckmässig, das chemische Potential bzw. die Aktivität nicht allein durch die Konzentration der geordneten Mischphase selbst, sondern durch ein Zweiphasengleich-

gewicht bestimmt sein zu lassen, durch das sich automatisch die entsprechende Sättigungskonzentration der geordneten Mischphase einstellt (vgl. z. B. Abschn. b) über das System Eisen—Stickstoff).

Sind die Aktivitäten für mehr als zwei Konzentrationen bekannt, dann lässt sich die Grösse  $\alpha$  natürlich mehrfach berechnen und ihre Konstanz bzw. Nichtkonstanz würde ein Kriterium für die Richtigkeit der in die Theorie hineingesteckten Annahmen sein. Oder aber man berechnet aus einem günstig gewählten Aktivitätsquotienten die Grösse  $\alpha$  und versucht hiermit die gesamten Messpunkte darzustellen. Zu einer derartigen Auswertung geeignete Messungen scheinen zur Zeit noch nicht vorzuliegen.

Es ist lehrreich einmal zu überlegen, was für  $\alpha$  herauskommt, wenn eine Phase mit statistisch ungeordneter Teilchenverteilung rezeptmässig nach Gleichung (31b) bzw. (32b) auf ihren Ordnungsgrad untersucht wird. Für die Aktivität  $a_2$  (reine Phase des Stoffes 2 als Bezugszustand mit der Aktivität 1) ist in diesem Falle nach VAN DER WAALS u. a. zu setzen:

$$RT \ln a_2 = RT \ln x_2 - \beta(1 - x_2)^2. \quad (33a)$$

Das Glied  $RT \ln x_2$  entspricht einem völlig idealen Verhalten, das Glied  $\beta(1 - x_2)^2$  trägt den Abweichungen im Sinne der VAN DER WAALSSchen Theorie der binären Gemische<sup>1)</sup> Rechnung, soweit die Eigenvolumina der beiden Stoffe als gleich angesehen werden können. Bei der Ableitung der VAN DER WAALSSchen Theorie muss  $\beta$  von der Grössenordnung  $RT$  oder kleiner sein, da sonst die vorausgesetzte statistische Unordnung nicht mehr erfüllt sein kann. Als ungünstigste Annahme wollen wir  $\beta = 3RT$  zulassen.

Wir nehmen eine fingierte Ordnungskonzentration  $x_2$  an. Die Aktivitäten sollen gegeben sein für die Zusammensetzungen  $x_2''$  und  $x_2'$ , wobei

$$x_2'' - x_2 = x_2 - x_2' = \Delta \quad (33b)$$

sein soll. Dann erhalten wir aus Gleichung (33a):

$$RT \ln \frac{a_2''}{a_2'} = RT \ln \frac{x_2 + \Delta}{x_2 - \Delta} + 4\beta\Delta \cdot (1 - x_2). \quad (33c)$$

$$\frac{a_2''}{a_2'} \cong 1 + 2\Delta \cdot \left( \frac{1}{x_2} + \frac{2\beta(1 - x_2)}{RT} \right). \quad (33d)$$

<sup>1)</sup> Über die Anwendung auf den kristallinen Aggregatzustand vgl. W. HEITLER (Ann. Physik (4) 80, 629. 1926).

(Reihenentwicklung erlaubt, weil  $\Delta \ll 1$ ). Das Ergebnis setzen wir in Formel (31b) entsprechend Typus I/II ein und erhalten:

$$\alpha \cong \frac{\frac{v_1 + v_2}{2v_1}}{\frac{1}{x_2} + \frac{2\beta(1-x_2)}{RT}} = \frac{1}{2 \left( \frac{1-x_2}{x_2} + \frac{2(1-x_2)^2\beta}{RT} \right)} \quad (33e)$$

Mit  $x_2 = \frac{1}{2}$  und  $\beta = 0$  folgt  $\alpha = 0.5$ ; mit dem oben erwähnten oberen Grenzwert  $\beta = 3RT$  folgt  $\alpha = 0.2$ . Eine Verwechslung von geordneter und ungeordneter Verteilung erscheint daher bei Typus I/II unwahrscheinlich. Hingegen erhalten wir für Typus III/III aus Gleichung (32b) und (33d):

$$\alpha \cong \frac{1-x_2}{2 \cdot \left[ \frac{1}{x_2} + \frac{2(1-x_2)\beta}{RT} \right]} \quad (33f)$$

Mit  $x_2 = \frac{1}{2}$  und  $\beta = 0$  folgt  $\alpha = 0.12$ ; mit  $\beta = 3RT$  wird  $\alpha = 0.05$ .

Bei Typus III/III ist somit eine statistisch ungeordnete Atomverteilung erst dann ausgeschlossen, wenn sich  $\alpha$  wesentlich kleiner als 0.05 ergibt.

Bei metallisch geordneten Mischphasen ist weiterhin die Analyse der Elektrizitäts-Widerstands-Konzentrations-Kurven nach Abschn. 6 ein wichtiges Hilfsmittel zur Berechnung von  $\alpha$ . Ein spezielles Beispiel ist in Abschn. e) dieses Abschnitts wiedergegeben. Da bei statistisch ungeordneter Atomverteilung nur ein Maximum der Widerstands-Konzentrations-Kurve zu erwarten ist, hingegen niemals ein Minimum, ist die qualitative Entscheidung über den Ordnungscharakter leicht, sobald ein Minimum der Widerstands-Konzentrations-Kurve bzw. ein Maximum der Leitfähigkeits-Konzentrations-Kurve (innerhalb des einphasigen Gebiets) gefunden wird.

Darüber hinaus kann auch der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands  $\frac{1}{w} \cdot \frac{dw}{dT}$  zu einer qualitativen Beurteilung des Ordnungszustands dienen. Wie schon in Abschn. 7 erwähnt, sollte dieser bei idealer Ordnung des Gitters  $\cong \frac{1}{T}$  sein. Eine Annäherung an diesen Wert wird man daher ebenfalls als Ordnungskriterium verwenden können.

b) Die  $\gamma'$ -Phase des Systems Eisen—Stickstoff (Verbindung  $Fe_4N$ ).

Über das System Eisen—Stickstoff sind kürzlich ausführliche Untersuchungen von E. LEHRER<sup>1)</sup> und von O. EISENHUT und O. KAUPP<sup>2)</sup> veröffentlicht worden. Hiernach erstreckt sich bei 600 °C das Existenzgebiet der sogenannten  $\gamma'$ -Phase von etwa 5.6 % (Gleichgewicht mit der sogenannten  $\gamma$ -Phase) bis 5.95 % Stickstoff [Gleichgewicht mit der sogenannten  $\epsilon$ -Phase<sup>3)</sup>]. Die entsprechenden Molenbrüche betragen:  $x_N = 0.192$ ,  $x_N = 0.202$ . Der stöchiometrischen Zusammensetzung  $Fe_4N$  entspricht die Ordnungskonzentration mit  $x_N = 0.200$ .

Die Röntgenstrukturuntersuchung der  $\gamma'$ -Phase ergibt nach R. BRILL<sup>4)</sup> und G. HÄGG<sup>5)</sup> als Gitter der Eisenatome dasjenige des  $\gamma$ -Eisens. Die Stickstoffatome sind zwischen die Eisenatome eingebaut; ihre genaue Lagerung kann nur indirekt erschlossen werden<sup>5)</sup>. Da die Gitterkonstante von der  $\gamma$ -Phase des Eisens mit geringem Stickstoffgehalt über eine grosse Mischungslücke hinweg bis zur  $\gamma'$ -Phase von der Zusammensetzung  $Fe_4N$  als lineare Funktion des Stickstoffgehalts dargestellt werden kann<sup>5)</sup>, ist zu schliessen, dass bei geringerem Stickstoffgehalt als der Zusammensetzung  $Fe_4N$  entspricht, leere Gitterplätze im Stickstoffteilgitter auftreten. Die Konstitution bei Stickstoffüberschuss ist hingegen nur vermutungsweise angebbbar. Es möge angenommen werden, dass auch hier Substitution von Eisenatomen durch Stickstoffatome nicht stattfindet, sondern Einbau von Stickstoffatomen auf Zwischengitterplätze. Die  $\gamma'$ -Phase des Systems Eisen—Stickstoff soll somit als geordnete Mischphase vom Typus I, II betrachtet werden.

Zur Berechnung des Fehlordnungsgrades benutzen wir die Formel (31b). Die Aktivitäten sind den Angaben von E. LEHRER über das Gleichgewicht der verschiedenen Phasen bzw. Phasengemenge mit Wasserstoff-Ammoniak-Gasgemischen zu entnehmen. Die zugehörige Umsetzungsgleichung lautet:



Die Aktivität des Stickstoffs  $a_N$  ergibt sich hiernach zu:

$$a_N = C \cdot \sqrt{\frac{p_{NH_3}^2}{p_{H_2}^3}}$$

<sup>1)</sup> E. LEHRER, Z. Elektrochem. **36**, 383, 460. 1930. <sup>2)</sup> O. EISENHUT und O. KAUPP, Z. Elektrochem. **36**, 392. 1930. <sup>3)</sup> O. EISENHUT und O. KAUPP, loc. cit. <sup>4)</sup> R. BRILL, Naturw. **16**, 593. 1923. Z. Krist. **68**, 379. 1928. <sup>5)</sup> G. HÄGG, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 455. 1930.



( $C$  ein hier bedeutungsloser Normierungsfaktor,  $p_{NH_3}$  und  $p_{H_2}$  Gleichgewichtsdrucke von Ammoniak und Wasserstoff). Speziell für  $600^\circ$  ergibt sich<sup>1)</sup>:

a)  $\gamma'$ -Phase im Gleichgewicht mit  $\gamma$ -Phase

$$a_N'' = C \cdot \sqrt{10^{-0.25}} = 0.75 \text{ C.}$$

b)  $\gamma'$ -Phase im Gleichgewicht mit  $\varepsilon$ -Phase

$$a_N' = C \cdot \sqrt{10^{-1.7}} = 0.14 \text{ C.}$$

Einsetzen der Werte in Gleichung (31b) liefert  $\alpha = 0.003$ . Hierdurch wird die starke Ordnungstendenz der Phase  $Fe_4N$  bewiesen, besonders auch für das Stickstoffgitter. Der numerische Wert von  $\alpha$  kann aber nur die Größenordnung angeben, da die Grenzzusammensetzungen der  $\gamma'$ -Phase im Gleichgewicht mit der  $\gamma$ - bzw.  $\varepsilon$ -Phase nur ungefähre Angaben darstellen.

### c) Intermediäre Kristallart im System Quecksilber—Zink.

Auf Grund dilatometrischer und potentiometrischer Untersuchungen haben E. COHEN und P. H. J. VAN GINNEKEN<sup>2)</sup> ein Zustandsdiagramm für das System Quecksilber—Zink entworfen. Oberhalb  $20^\circ \text{C}$  wird eine intermediäre Kristallart<sup>3)</sup> gefunden, unterhalb  $20^\circ \text{C}$

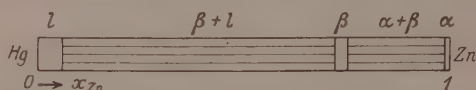


Fig. 12. Schematische Darstellung der Existenzgebiete der Phasen im System Quecksilber—Zink bei  $25^\circ \text{C}$  (Kristallarten  $\alpha$  und  $\beta$ , flüssige Phase  $l$ ).

sogar deren zwei. Wir betrachten zunächst das System bei  $25^\circ \text{C}$ . Das Existenzgebiet der intermediären Kristallart ( $\beta$ -Phase) liegt zwischen ungefähr  $x'_{Zn} = 0.725$  und  $x''_{Zn} = 0.75$ . Das Existenzgebiet der übrigen Phasen, nahezu reines Zink ( $\alpha$ -Phase) sowie flüssige Phase ( $l$ ) ist aus Fig. 12 ersichtlich.

Die Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase entspricht ungefähr der Formel  $HgZn_3$  ( $x_{Zn} = 0.750$ ). E. COHEN und P. H. J. VAN GINNEKEN lehnen jedoch den Verbindungscharakter ab, weil mit abnehmender

<sup>1)</sup> E. LEHRER, loc. cit., S. 390, Fig. 6.    <sup>2)</sup> E. COHEN und P. H. J. VAN GINNEKEN, Z. physikal. Ch. **75**, 437. 1911.    <sup>3)</sup> Über eine Bestätigung dieser Phase

durch Röntgenstrukturuntersuchungen vgl. CL. v. SIMSON (Z. physikal. Ch. **109**, 183. 1924). Das dort aus älteren Arbeiten übernommene Zustandsdiagramm  $Hg$ — $Zn$  ist wohl durch dasjenige von E. COHEN und P. H. J. VAN GINNEKEN zu ersetzen.

Temperatur das Existenzgebiet der  $\beta$ -Phase sich nach geringerem Zinkgehalt verschiebt. Die Argumentation erscheint nicht unbedingt beweiskräftig, jedoch wird diese Auffassung durch die nachfolgenden Überlegungen bestätigt.

Von E. COHEN und P. H. J. VAN GINNEKEN wird die EMK  $E$  folgender Kette mitgeteilt:



$$E = +0.00016 \text{ Volt für } 25^\circ \text{ C.}$$

Die EMK  $E$  steht zu den Aktivitäten des Zinks ( $a'_{\text{Zn}}$  und  $a''_{\text{Zn}}$ ) in den Phasengemengen der beiden Elektroden in nachfolgender Beziehung:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a''_{\text{Zn}}}{a'_{\text{Zn}}}. \quad (34a)$$

Es berechnet sich  $\left(\frac{a''_{\text{Zn}}}{a'_{\text{Zn}}}\right) = 1.013$ . Hiermit sind alle Daten zur Berechnung des Fehlordnungsgrades  $\alpha$  nach Formel (32b) gültig für Typus III/III gegeben, sofern noch eine Annahme über die Ordnungskonzentration eingeführt wird. Wie man auch diese wählt, stets ergibt sich  $\alpha$  von der Grössenordnung Eins. Die Annahme eines Ordnungszustands hat daher keinen Sinn.

Betrachtet man hingegen die  $\beta$ -Phase als ideale ungeordnete Mischphase und setzt:

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{x''_{\text{Zn}}}{x'_{\text{Zn}}}, \quad (34b)$$

so ergibt sich  $E = 0.00037$  Volt, was mit dem gemessenen Wert genügend übereinstimmt, wenn man die Genauigkeit der Werte  $x'_{\text{Zn}}$  und  $x''_{\text{Zn}}$  entsprechend berücksichtigt.

Die  $\beta$ -Phase im System Quecksilber—Zink ist somit eine Phase mit statistisch ungeordneter Atomverteilung. Der analoge Beweis kann für die zweite, unterhalb von  $20^\circ$  von COHEN und VAN GINNEKEN angenommene intermediäre Kristallart geführt werden. Der vorliegende Fall ist insofern allgemein interessant, als klar gezeigt werden kann, dass ein schmaler Existenzbereich einer intermediären Kristallart keineswegs deren geordneten Charakter beweist.

## d) Intermediäre Kristallart im System Gold—Quecksilber.

W. BILTZ und F. MEYER<sup>1)</sup> haben die Quecksilberdampfdrucke über Goldamalgalmen verschiedener Zusammensetzung bestimmt. In dem untersuchten Temperaturgebiet (253° bis 315° C) wurde nur eine intermediäre Kristallart<sup>2)</sup> gefunden. Das Homogenitätsgebiet liegt zwischen 21 und 24·7 Gewichtsproz. Hg (auf der einen Seite koexistierend mit der Kristallart des reinen Goldes mit 18% Hg, auf der anderen Seite mit der flüssigen Phase). Die entsprechenden Molenbrüche sowie die Quecksilberpartialdrucke für 315° C betragen:

$$x'_{Hg} = 0.207, \quad p'_{Hg} = 245 \text{ (mm Hg)},$$

$$x''_{Hg} = 0.244, \quad p''_{Hg} = 340 \text{ (mm Hg)}.$$

Als Ordnungskonzentrationen kommen  $x_{Hg} = 0.20$  ( $Au_4Hg$ ) oder  $x_{Hg} = 0.25$  ( $Au_3Hg$ ) in Betracht. Unter Annahme von Typus III/III folgt aus Gleichung (32b) für jede der beiden Ordnungskonzentrationen  $\alpha \sim 0.04$ . Das bedeutet, dass bei der betreffenden Ordnungskonzentration etwa 20% der vorhandenen Quecksilberatome an falschen Plätzen sitzen würden. Dieser Bruchteil erscheint so erheblich, dass der Ordnungscharakter dieser Mischphase nicht als bestätigt angesehen werden kann.

Betrachtet man die intermediäre Kristallart als im wesentlichen ungeordnete Mischphase und benutzt den Ansatz der VAN DER WAALSschen Theorie in Gleichung (33a), so ergibt sich  $\beta = 2.7 RT$ . Da  $\beta$  nicht klein gegen  $RT$  ist, könnte auch die statistisch ungeordnete Atomverteilung nur sehr unvollkommen verwirklicht sein. Wir möchten daher die intermediäre Kristallart des Systems Gold—Quecksilber den bisher noch nicht näher behandelbaren Übergängen zwischen Ordnung und Unordnung zurechnen.

## e) Die geordnete Mischphase AuCu.

Im System Gold—Kupfer ist bei höheren Temperaturen eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen vorhanden. Unterhalb etwa 400° C finden sich zwei intermediäre Kristallarten, deren Zusammensetzung etwa den Formeln  $AuCu$  und  $AuCu_3$  entspricht<sup>3)</sup>. Von W. WEBER<sup>4)</sup> ist auf Veranlassung von G. GRUBE das Widerstands-

1) W. BILTZ und F. MEYER, Z. anorg. Ch. **176**, 23. 1928. 2) Nach Röntgenstrukturuntersuchungen von A. PABST (Z. physikal. Ch. (B) **3**, 443. 1929) hat diese Phase hexagonale Struktur. 3) Zuerst gefunden von N. KERNAKOW, S. F. ZEMCZUZYNY und ZASEDATELEV, J. Inst. Met. **15**, 305. 1916. 4) W. WEBER, Diss., Stuttgart 1927.

Konzentrations-Diagramm genauer untersucht worden. Da die Veröffentlichung ergänzender Messungen angekündigt ist, sei hier nur mitgeteilt, dass die auf S. 197 erwähnte Analyse des Widerstands-Konzentrations-Diagramms für die Phase  $AuCu$  bei 150 °C zu einem Fehlordnungsgrad  $\alpha \sim 0.006$  führt. Weitere Berechnungen sollen später mitgeteilt werden.

### Zusammenfassung.

Geordnete Mischphasen binärer Systeme werden dadurch charakterisiert, dass jede der beiden Komponenten im wesentlichen in Form eines Teilgitters des Kristalls vorhanden ist (etwa gleichbedeutend mit „kristalliner chemischer Verbindung“). Bei Überschuss der einen oder anderen Komponente gegenüber dem stöchiometrischen Verhältnis kommt es zu Gitterstörungen (Fehlordnung). Hierfür sind folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen:

1. Besetzung von Zwischengitterplätzen (Typus I).
2. Leerstellen im Teilgitter der einen Komponente (Typus II).
3. Besetzung einzelner Plätze des einen Teilgitters durch Atome bzw. Moleküle der anderen Komponente (Substitutionstypus III).

Wenn die Komponente 2 im Vergleich zur Komponente 1 einen verhältnismässig kleinen Raumbedarf hat, werden bei Überschuss der Komponente 2 im wesentlichen Zwischengitterplätze besetzt; bei Überschuss der Komponente 1 treten Leerstellen im Teilgitter der Komponente 2 auf (sogenannter Typus I/II).

Haben beide Komponenten ungefähr gleichen Raumbedarf, wie z. B. in den meisten intermetallischen Verbindungen, so ist der Substitutionstypus bei Überschuss jeder der beiden Komponenten anzunehmen (sogenannter Typus III/III).

Mittels statistisch-thermodynamischer Überlegungen werden die Zahl der Fehlordnungsstellen sowie die chemischen Potentiale und Aktivitäten als Funktion der Zusammensetzung speziell für Typus I/I, I/II und III/III berechnet.

Die Aktivitäten sind teilweise (bei Typus I/I sowie I/II) den Zahlen der fehlgeordneten Teilchen proportional; in anderen Fällen besteht aber Proportionalität zwischen Aktivität mit einer gebrochenen Potenz der Zahl der fehlgeordneten Teilchen (insbesondere bei Typus III/III sowie teilweise bei Typus I/II).

Auch bei streng stöchiometrischer Zusammensetzung (Ordnungskonzentration) ist bei endlicher Temperatur stets eine gewisse Fehl-

ordnung vorhanden. Die Zahl der Fehlordnungsstellen einer Art relativ zur Gesamtzahl der Gitterplätze in einem Kristall streng stöchiometrischer Zusammensetzung wird als Fehlordnungsgrad  $\alpha$  bezeichnet. Diese Grösse erscheint als massgebender Parameter in allen Gleichungen.

Chemische Potentiale und Aktivitäten sind für alle Gleichgewichtserscheinungen (insbesondere mit anderen Phasen) von ausschlaggebender Bedeutung. Die Zahl der Fehlordnungsstellen in metallischen geordneten Mischphasen bestimmt ferner die Abhängigkeit des elektrischen Widerstands von der Zusammensetzung.

Aus Messungen der Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Potentiale und Aktivitäten sowie der Widerstands-Konzentrations-Kurve können quantitative Angaben über den Ordnungszustand gewonnen werden (Berechnung des Fehlordnungsgrades).

Auf Grund von Arbeiten verschiedener Autoren werden folgende spezielle Systeme besprochen<sup>1)</sup>: 3-Uran-8-oxyd (Sauerstoffpartialdrucke bei isothermem Abbau);  $\gamma'$ -Phase des Systems Eisen—Stickstoff  $Fe_4N$  (Gleichgewichtsdrucke der Gasphase an Ammoniak und Wasserstoff); intermediäre Kristallart im System Quecksilber—Zink (elektromotorische Kräfte); intermediäre Kristallart im System Gold—Quecksilber (Sättigungsdrucke des Quecksilbers); geordnete Mischphase  $AuCu$  (Widerstands-Konzentrations-Diagramm).

<sup>1)</sup> Experimentelle Untersuchungen an anderen Systemen zur weiteren Klärung der hier aufgeworfenen Fragen befinden sich im Gang.

Jena, Physikal.-chem. Abt. d. Chem. Instituts d. Universität.  
Berlin-Siemensstadt, Zentralabteilung des Wernerwerkes  
der Siemens & Halske AG.



# Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Öflächen.

Von

G. Veszi.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 10. 30.)

Die Reflexion von Atomstrahlen an einer schnell vorbeibewegten Öfläche liefert den Nachweis, dass die zurückgeworfenen Atome am Öl adsorbiert und erst nach Ablauf von  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  Sekunden reemittiert werden.

Die dynamische Betrachtung eines Adsorptionsgleichgewichtes nach LANGMUIR zwischen einem Gas vom Druck  $p$  und einer Wand, die pro Quadratcentimeter  $n$  Moleküle adsorbiert hat, führt zur Bestimmung einer mittleren Zeitdauer, nach der im Durchschnitt ein an die Wand treffendes Atom sich von dieser wieder loslösen wird. Diese mittlere Zeitdauer ( $\tau'$ ), die man als „mittlere Verweilzeit der auftreffenden Moleküle“ bezeichnen könnte, bestimmt sich aus den Parametern des Gleichgewichts gemäss der Beziehung:

$$\frac{n}{\tau'} = f(p, t).$$

Das  $\tau'$  kann aufgefasst werden als das Produkt zweier Grössen  $\alpha$  und  $\tau$ , nämlich einerseits der Wahrscheinlichkeit dafür, dass das betreffende Molekül überhaupt adsorbiert wird, und anderseits der mittleren Verweilzeit desselben an der Oberfläche für den Fall, dass es adsorbiert wird. Da man aus dem Adsorptionsgleichgewicht nur das Produkt  $\alpha\tau = \tau'$  bestimmen kann<sup>1)</sup>, so besteht seit längerer Zeit das Bestreben, auf andere Weise Auskunft über  $\tau$  bzw.  $\alpha$  zu erhalten.

Ein Prinzip, um  $\tau$ , also die „Verweilzeit der adsorbierten Moleküle“ zu bestimmen, ist von CLAUSING und HOLST<sup>2)</sup> angegeben worden, und hat in seiner Anwendung auf Cadmiumatome zu einer

<sup>1)</sup> CLAUSING, Diss., Leiden 1928. Das gilt auch für die Versuche von CLAUSING über den zeitlichen Verlauf des Gasdruckes bei beginnender (noch nicht stationärer) Durchströmung durch eine Kapillare; denn auch diese Versuche liefern stets nur  $\tau' = \alpha\tau$ . <sup>2)</sup> CLAUSING, loc. cit. HOLST und CLAUSING, Akad. Amsterdam Versl. 34, 1137. 1925. Physica 6, 48. 1926.

oberen Grenze ihrer Verweilzeit an verschiedenen festen Wänden geführt. Nach diesem Prinzip wird ein Atomstrahl an einer schnell vorbeifliegenden Fläche zur Reflexion (bzw. Zerstreuung) gebracht und die von der Wand zurückprallenden Atome an einer gekühlten Fläche aufgefangen und festgehalten. Auf diese Weise gewinnt man ein Bild über die räumliche Verteilung der zurückgeworfenen Atome, die von zwei Faktoren beeinflusst wird. Der eine Faktor, der hier von minderm Interesse und eher als unvermeidliche Störung zu werten ist, besteht in dem tangentiellen Impuls, den sämtliche Atome durch die Berührung mit der Wand in Richtung der Wandbewegung aufnehmen; das ist die „Impulsverschiebung“. Der zweite Faktor beruht auf der Wirkung der gesuchten Verweilzeit, indem die Atome zufolge ihrer endlichen Aufenthaltsdauer an der Wand von dieser ein Stück mitgeführt werden, bevor sie wieder verdampfen. Nur wenn es gelingt, diese „Mitführungsverschiebung“ neben der „Impulsverschiebung“ nachzuweisen, kann der Versuch über die Verweilzeit  $\tau$  der adsorbierten Atome Auskunft geben, sowie auch einen Anhaltspunkt liefern über die Wahrscheinlichkeit  $\alpha$ , mit der ein auftreffendes Atom adsorbiert wird. Das Prinzip hat, wie es CLAUSING und HOLST angewendet haben, seine Grenze darin, dass bei zu hoher Verweilzeit der adsorbierten Moleküle sich ein Niederschlag bildet und damit die Reflexion überhaupt aufhört. Hierauf ist es auch wohl zurückzuführen, dass CLAUSING und HOLST hinsichtlich ihrer Versuchsbedingungen (Wahl der Wandtemperatur) beschränkt waren, so dass sie nicht in das Gebiet solcher Verweilzeiten vordringen konnten, in dem diese gross genug ist, um die Mitführungsverschiebung neben der Impulsverschiebung bemerkbar zu machen.

Einen Schritt weiter gelangten wir in der Fortführung noch unveröffentlichter Untersuchungen von ST. v. BOGDANDY und M. POLANYI über die Reflexion von Metallatomen an schnell vorbeibewegten Ölf lächen<sup>1)</sup>. Da an einer Flüssigkeit Ausbildung eines zusammenhängenden Niederschlags wegen der dauernden Erneuerung der Oberfläche nicht in Frage kommt, so fällt die Begrenzung, die dieser Vorgang sonst den Bedingungen des Reflexionsversuchs auferlegt, fort. Diesem Umstand ist es wohl zu verdanken, dass unsere Reflexionsversuche, die wir unter Verwendung schnell vorbeibewegter Ölf lächen

---

<sup>1)</sup> Diese Untersuchung wird voraussichtlich in wenigen Monaten in dieser Zeitschrift erscheinen, wobei die in vorliegender Notiz fehlende Beschreibung der Experimentalltechnik nachgeholt werden soll.

unternommen haben, in einer Reihe von Fällen durchaus merkliche, unsere Fehlergrenze von  $10^{-5}$  Sekunden übersteigende Werte zu beobachten ermöglichten.

In einer Reihe von Versuchen wurden wiederholt *Cd*, *Zn*, *Tl*, *Pb* und *Bi* an Olivenöloberflächen reflektiert, die mit etwa 15 m pro Sekunde Geschwindigkeit senkrecht zum Atomstrahl bewegt wurden (Fig. 1). Die zurückgeworfenen Atome wurden im Abstand von 2 mm an einer mit flüssiger Luft gekühlten Wand aufgefangen, die mit einem Schlitz zum Durchtritt des Atomstrahles versehen war. An diesen Niederschlägen (Fig. 2) lässt sich ausmessen, in welchen Entfernungen nach beiden Seiten des Spaltes die Niederschlagsdicke gleiche Werte hat. Graphisch sieht man ein solches Ergebnis in Fig. 3, dessen Darstellung hinsichtlich des Ordinatenmassstabes freilich ganz willkürlich ist, da stets nur Gleichheit von Niederschlagsdicken, niemals aber etwas über deren Betrag beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Diese Verteilungskurven sind so ausgewertet worden, dass die Parameter  $r_1$ ,  $r_2 \dots$  als Abszissen, die zugehörigen Werte  $A_1$ ,  $A_2 \dots$  als Ordinaten aufgetragen wurden. Das Ergebnis sämtlicher Versuche an den Metallen *Cd*, *Zn*, *Tl*, *Pb* und *Bi* ist in dieser Darstellungsweise in Fig. 4 wiedergegeben. Jedes der Metalle wurde in fünf Versuchen geprüft, und die Gesamtheit dieser Versuche in der Figur zur Darstellung gebracht. Als Grundlage zur Bewertung der Ergebnisse sollen die als „theoretisch“ bezeichneten gestrichelten Kurven dienen, welche auf die im Anhang angegebene Weise unter der Voraussetzung berechnet sind, dass eine Verweilzeit gänzlich fehlt oder so kurz

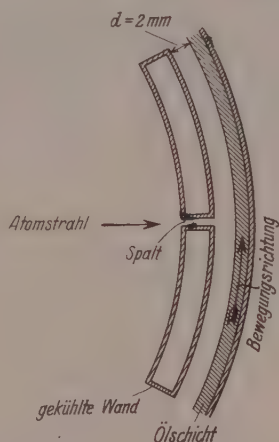


Fig. 1. Schema der Versuchsanordnung (Querschnitt). Die gekühlte Wand ist von einem Spalt durchsetzt, durch den ein Atomstrahl tritt. Er trifft auf die in der Pfeilrichtung bewegte Ölfäche und wird von dieser zurückgeworfen. Indem die zurückgeworfenen Atome sich an der gekühlten Wand festsetzen, bilden sie dort den Niederschlag, aus dessen Dichteverteilung die Verweilzeit festgestellt wird.

<sup>1)</sup> Über die Beurteilung gleicher Niederschlagsdicken siehe den Anhang.

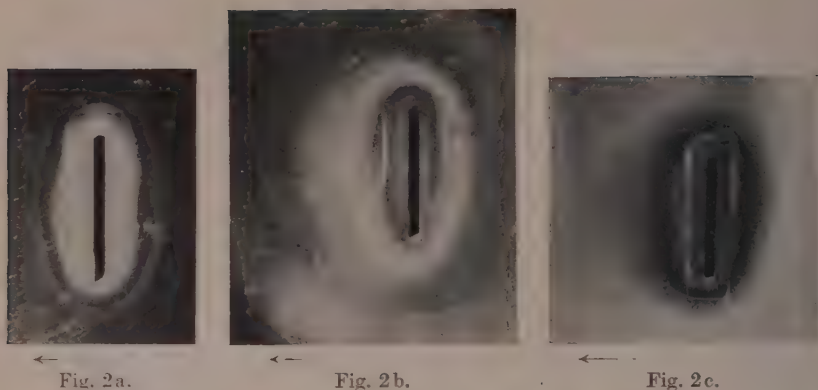


Fig. 2. Photographien der Niederschläge in drei Beispielen. a) Ein Thalliumniederschlag. b) und c) *Bi*-Niederschläge. Die Pfeile zeigen die Bewegungsrichtung der reflektierenden Öloberfläche. Der Thalliumniederschlag ist kaum merklich verschoben — hier liegt lediglich die „Impulsverschiebung“ vor. Dagegen springt die starke Verschiebung der *Bi*-Niederschläge, die überwiegend als „Mitführungsverschiebung“ zu deuten ist, deutlich ins Auge.

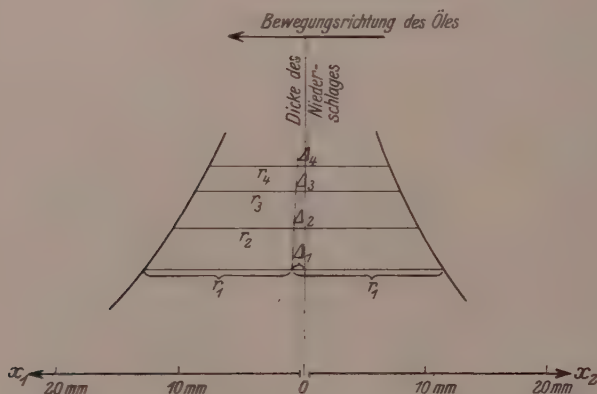


Fig. 3. Dickeverteilung des in Fig. 2a gezeigten *Tl*-Niederschlags in einem, parallel zur Ebene der Fig. 1 durch den mittleren Teil des Spaltes geführten Schnitt. Massstab der Ordinaten willkürlich. Die Figur bedeutet nur, dass an den beiden Endpunkten der Geraden  $2r_1$ ,  $2r_2$  ... Niederschlagsstreifen gleicher Dicke gelegen sind. In 0 ist die Spaltmitte, die  $x$ -Werte bedeuten die von der Mittellinie gemessenen Abstände der Schwerpunkte einer Reihe von Niederschlagsstreifen.

ist, dass eine Mitführungsverschiebung nicht zustande kommt, also die Unsymmetrie der Verteilungskurve lediglich von der Impulsverschiebung herrührt.

Die Impulsverschiebung ( $\Delta_i$ ) ergibt sich in der bereits erwähnten, im Anhang mitgeteilten Rechnung als Produkt einer allgemeinen Funktion von  $r$  und einem Koeffizienten, der den reziproken Wert der Wurzel aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der von der Wand abfliegenden Atome ist. Unter der Voraussetzung, die der Rechnung und demgemäss auch den in der Figur als theoretisch bezeichneten Kurven zugrunde liegt, wurde dieses Geschwindigkeitsquadrat der Öltemperatur entsprechend angenommen. Es wird

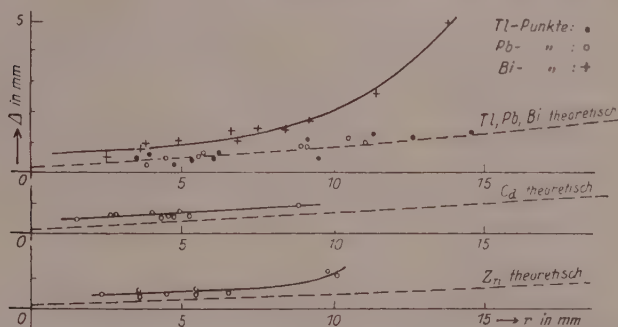


Fig. 4 zeigt die gefundene Abhängigkeit der in Fig. 3 definierten Verschiebungen  $\Delta$  von den dort ebenfalls erklärten Abständen  $r$ . Die Ergebnisse von je fünf Versuchen sind mit den „theoretischen Kurven“ der entsprechenden Metalle zusammen dargestellt, die den Verlauf der  $r-\Delta$ -Kurven bei Annahme einer Verweilzeit Null angeben. Die gefundenen Abweichungen der experimentell bestimmten Kurven von den „theoretischen“ sind ein Mass für die Verweilzeit.

also vorausgesetzt, dass die Atome am Öl einen Akkommodationskoeffizienten von der Grösse Eins haben. Unter dieser Annahme ist für die verschiedenen Metaldämpfe der Koeffizient der allgemeinen Funktion von  $r$  proportional der Wurzel aus dem Atomgewicht des Metalls; je schwerer das Atom, um so grösser die Impulsverschiebung. Man sieht es auch in der Figur, dass der als theoretisch angegebene Anstieg von  $\Delta_i$  mit  $r$  erheblich stärker wird, wenn man von Zn zu Cd und von diesen zu den schweren Tl, Pb und Bi übergeht. Für die letzteren drei Elemente kann man die theoretischen Kurven zusammenfallen lassen, da der Unterschied in den Atomgewichten zu klein ist, um sich bemerkbar zu machen.



Im Prinzip wäre es möglich, dass der Vergleich mit der theoretischen Kurve insofern irreführend sei, als eine mangelhafte Akkommodation der Metaldämpfe, welche eine Verringerung der Impulsverschiebung (wegen der höheren Temperatur der abfliegenden Atome) bedingen würde, durch eine Mitführungsverschiebung gerade kompensiert werden könnte. Die Einheitlichkeit des Gesamtbefundes scheint uns jedoch zu rechtfertigen, dass die Möglichkeit solcher Zufälle (die übrigens nur wenig ausmachen könnten) ausser Betracht gelassen werden darf. Dann lässt sich aus der Figur folgendes ablesen.

Bei *Tl* und *Pb* ist die Verzerrung der Verteilungskurve nicht grösser, als man gemäss den berechneten Impulsverschiebungen zu erwarten hätte. Diese Metaldämpfe haben also einen Akkommodationskoeffizienten Eins und eine Verweilzeit  $\tau$ , die kleiner ist als  $10^{-5}$  Sekunden. Die von der Ölwand zurückgeworfenen Atome der anderen drei Metalle sind sämtlich stärker verschoben als es dem Impulseinfluss entspricht. Daraus ist zu schliessen, dass bei diesen Atomen nicht nur wie bei *Tl* und *Pb* ein vollständiger Übergang auf die Öltemperatur stattfindet, sondern ausserdem noch eine Verweilzeit an der Öloberfläche bemerkbar ist.

Diese Feststellung der Mitführungsverschiebung bei *Bi*, *Cd* und *Zn* ist im wesentlichen qualitativer Art. Der Versuch, die Form der  $\Delta = f(r)$ -Kurve, die unter der Wirkung einer Verweilzeit zustande kommt, zu deuten, ist nicht unternommen worden. Wir stellen nur empirisch fest, dass die Kurve bei wachsendem  $r$  eine Umbiegung nach oben aufweist. Immerhin ist es unverkennbar, dass von den drei Metallen, die eine Mitführungsverschiebung aufweisen, das *Bi* bei weitem die grösste hat, und dass auf dieses der Grösse der Verschiebung nach *Zn* und dann *Cd* folgen. Um dem auch einen zahlenmässigen Ausdruck zu geben, sind die Verweilzeiten aus den Mittelwerten der Mitführungsverschiebungen im beobachteten Bereich für die untersuchten Metalle berechnet worden und finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Metall	$\tau$ in Sekunden
<i>Tl</i> , <i>Pb</i> . . .	$< 10^{-5}$
<i>Cd</i> . . . . .	$2 \cdot 10^{-5}$
<i>Zn</i> . . . . .	$3 \cdot 10^{-5}$
<i>Bi</i> . . . . .	$2 \cdot 10^{-4}$

Zum Schluss sei noch betont, dass für den tatsächlichen Nachweis der Verweilzeit das Verhalten von *Bi* entscheidend ins Gewicht fällt, denn hier ist man bei dem Vergleich mit der theoretischen Impulsverschiebung von allen in der Rechnung verwandten Näherungen befreit dadurch, dass man die Metaldämpfe von praktisch gleichen Atomgewichten *Tl* und *Pb* gegenüberstellen kann und die Abweichungen von diesen jenseits aller Fehlermöglichkeiten offenkundig zutage treten. In der Fig. 2 sind die Niederschläge eines *Tl*-Versuchs und zweier *Bi*-Versuche abgebildet, an denen man dies sieht.

Der hier mitgeteilte Befund einer Verweilzeit  $\tau$  der adsorbierten Atome schliesst den Nachweis in sich, dass die Grösse  $\alpha$ , mit der wir den zur Adsorption gelangenden Anteil der auftreffenden Atome bezeichnet haben, nicht viel kleiner als Eins sein kann. Unser Befund beruht nämlich auf dem Verhalten des überwiegenden Teils der zurückprallenden Atome und bedeutet demnach auch, dass der überwiegende Teil derselben eine Verweilzeit hat, somit also vor der Zurückwerfung einer Adsorption unterliegt. Das bedeutet aber  $\alpha \sim 1$ .

## Anhang.

### 1. Berechnung der Impulsverschiebung.

Ist die Verweilzeit unmerklich klein, etwa von der Grössenordnung einer Stossdauer,  $10^{-12}$  Sekunden, so lässt sich die Impulsverschiebung mit genügender Annäherung berechnen, da in zwei Normalen der reflektierenden Fläche, vom mitbewegten System aus gesehen, symmetrisch liegenden Richtungen gleiche Intensitäten (gleiche Anzahl Atome pro Sekunde) gestreut werden. Berechnet man die Lage der Punkte, in denen zwei solche vom bewegten System aus gesehen, zur Flächennormalen symmetrisch wegfliegenden Atom-bündel auf die Auffangfläche auftreffen, so werden diese Punkte nicht mehr symmetrisch zum Durchlassspalt liegen.

Betrachten wir den uns hier allein interessierenden Schnitt durch die Mitte des Durchlassspaltes senkrecht zur reflektierenden und zur Auffangfläche (Fig. 5) und vernachlässigen wir die nur schwache Krümmung der gekühlten Wand und der reflektierenden Fläche, die nur Korrekturgrössen zweiter Ordnung bedingen würde, so ergeben sich die Koordinaten der gesuchten Punkte in folgender einfacher Weise:

Bezeichnen  $+\varphi$  und  $-\varphi$  die vom mitbewegten System aus gesehenen symmetrischen Winkel zweier Abflugrichtungen mit der Flächennormalen,  $u$  die Geschwindigkeit der reflektierenden Fläche,  $c$  die mittlere gaskinetische Geschwindigkeit der Atome nach der Reflexion und  $d$  den Abstand der Auffangfläche von der reflektierenden Oberfläche, so wird das Produkt aus der Flugdauer  $t = \frac{d}{c \cdot \cos \varphi}$  und der zur Auffangfläche parallelen Komponente der Fluggeschwindigkeit

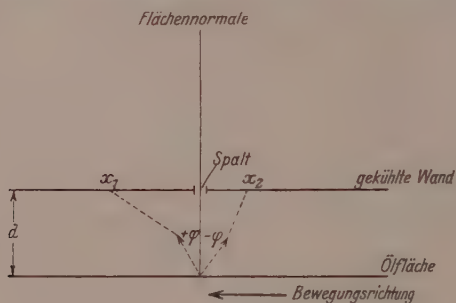


Fig. 5.

keit die Entfernung des Auftreffpunktes auf die Auffangfläche gemessen vom Durchlassspalt, ergeben:

$$x_1 = \frac{d}{c \cdot \cos \varphi} (c \cdot \sin \varphi + u)$$

in der Bewegungsrichtung und

$$x_2 = \frac{d}{c \cdot \cos \varphi} (c \cdot \sin \varphi - u)$$

entgegengesetzt zur Bewegungsrichtung.

Durch Addition und Subtraktion dieser beiden Gleichungen ergibt sich

$$\frac{x_1 + x_2}{2} = r = d \cdot \operatorname{tg} \varphi$$

$$\frac{x_1 - x_2}{2} = \Delta_i = \frac{d \cdot u}{c \cdot \cos \varphi}$$

und damit

$$\Delta_i = \frac{u}{c} \sqrt{d^2 + r^2}$$

als gesuchte Gleichung für die Impulsverschiebung.

Die Werte der in der Gleichung vorkommenden Konstanten der Anordnung waren:  $d = 2 \text{ mm}$ ,  $u = 15.4 \text{ m/sec}$ .

## 2. Bestimmung der Verteilungskurve des Niederschlages.

Wie im Text angeführt, bestand die Vermessung der Niederschlagsverteilung lediglich in einer Bestimmung der Lage einiger Stellen gleicher Schichtdicke. Wir haben hier noch darüber Aufschluss zu geben, auf welche Weise die Gleichheit der Schichtdicken beurteilt wurde.

Zunächst ist bei jedem Versuch die Grenzlinie des Niederschlags, an der er sich gegen die blank erscheinende Unterlage absetzt, genommen worden. Ausserdem aber — und hier ist es, dass unser Vorgehen einer besonderen Begründung bedarf — haben wir auch

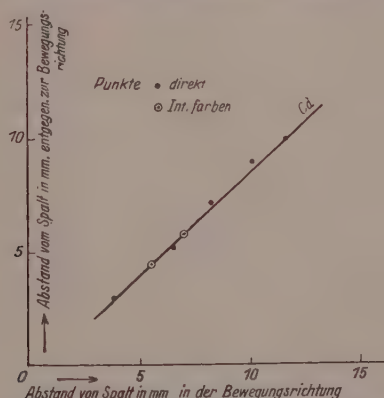


Fig. 6. Die durch • bezeichneten Punkte wurden durch Ausmessung der Strukturlinien, die mit ⊙ bezeichneten durch Ausmessung von Interferenzfarbringen erhalten, nachdem das fein verteilte *Cd* oxydiert wurde. Auf die Achsen sind die Entfernungen von Punkten gleicher Schichtdicke nach beiden Seiten vom Spalt aufgetragen (vgl.  $x_1$  und  $x_2$  in Fig. 3).

noch andere Linien, die in der Struktur des Niederschlags auftraten, als Niveaulinien aufgefasst. Solche Strukturlinien (deren Entstehung uns bis zuletzt nicht verständlich geworden ist), sieht man in der Photographie des *Tl*-Niederschlags (Fig. 2a) deutlich vor sich. Die elliptischen Ringe, die man in der Photographie sieht, sind aber nur die größeren Erscheinungen dieser Art, es gibt noch zartere Linien, die bei direkter Beobachtung gut wahrnehmbar, photographisch jedoch nicht reproduzierbar sind. Eine Probe darauf, dass entlang dieser Ringe gleiche Schichtdicke herrscht und daher die an diesen Ringen gemessene Abstufung des Niederschlags der Abstufung der Schichtdicke entspricht, findet sich in Fig. 6, wo die Bestimmung der Nieder-

schlagsverteilung auf Grund der Ringe durch die Interferenzfarben nachgeprüft wurde, welche bei Oxydation des Metallniederschlags (es war in diesem Falle  $Cd$ ) auftraten. Ferner erwiesen sich gemäss Fig. 7 die auf einem Film aufgedampften Ringe bei photographischem

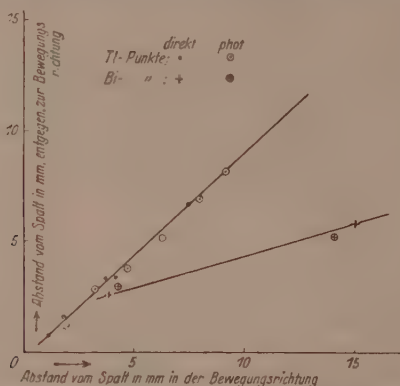


Fig. 7. Je ein Tl- und Bi-Niederschlag, durch Auffangen der reflektierten Atome an einem gekühlten durchsichtigen Film hergestellt, wurden sowohl mittels der Strukturlinien (• und +), als auch mit Hilfe der Begrenzungslinien der Figuren ausgemessen, die beim Kopieren der Filme durch verschieden intensives Belichten auf photographischem Papier entstehen, also Linien gleicher Durchsichtigkeit entsprechen (⊙ und ⊕).



Fig. 8 zeigt die Strukturlinien eines Tl-Niederschlags, der durch Reflexion eines durch Verstopfen der Mitte des Durchlassspaltes in zwei Teile zerlegten Atomstrahles entstanden ist. Sie entsprechen durchaus den Niveaulinien eines Berges mit zwei Kuppen. Die Niveaulinien, die geringeren Höhen entsprechen und deren Einschnürung in der Mitte stetig abnimmt, um allmählich zu verschwinden, sind zu zart, um auf der Photographie wahrnehmbar zu sein.

Kopieren als Linien gleicher Durchsichtigkeit. Besonders sei auch noch auf die Fig. 8 hingewiesen, in der der austretende Atomstrahl durch Verstopfung der Spaltmitte zweigeteilt wurde, und das Bild des Niederschlags, wenn man die Strukturlinien als Niveaulinien be-



trachtet, durchaus das zu erwartende Bild eines Berges mit zwei Kuppen darstellt. Dieser Versuch schliesst die auch sonst unwahrscheinliche Erklärungsmöglichkeit der Strukturlinien etwa als Stellen gleichen Auftreffswinkels der Atome oder dergleichen aus und lässt nur die Möglichkeit zu, dass sie Stellen gleicher Beschlagung sind. Auch der Umstand, dass die aus den Strukturlinien abgelesenen Punkte bei *Tl* und *Pb* mit der „theoretischen“ Kurve gut übereinstimmen, kann als Stütze betrachtet werden; ebenso der Umstand, dass die aus der Umrandung des Niederschlags genommenen Punkte mit den aus den Strukturlinien stammenden zusammen glatte Kurven ergeben.

### Zusammenfassung.

Die Zurückwerfung der Atome der Metaldämpfe *Zn*, *Cd*, *Tl*, *Pb* und *Bi* von Öoberflächen wurde untersucht, indem ein Atomstrahl an einer Öoberfläche, die quer zur Strahlrichtung mit etwa 15 m/sec Geschwindigkeit vorbeigeführt wurde, zurückprallte und die abfliegenden Atome ganz nahe an der Öfläche durch eine stark gekühlte Wand aufgefangen wurden. Diese Methode, mit der zuerst HOLST und CLAUSING versucht haben, die Verweilzeit an festen Wänden nachzuweisen, die dort jedoch ein positives Ergebnis nicht geliefert hat, erbringt bei Anwendung von Öflächen einen deutlichen Nachweis dafür, dass bei den verwendeten Metallen *Zn*, *Cd* und *Bi* — und zwar bei letzterem in besonders hohem Mass — es ein Verweilen der Atome an der zurückwerfenden Oberfläche gibt. Die Verweilzeit liegt in der Grössenordnung  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  Sekunden.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und das rege Interesse, das Herr Prof. POLANYI für den Fortgang derselben bekundet hat, sei ihm auch an dieser Stelle herzlichst gedankt. Herrn M. SCHMALZ bin ich für seine eifrige und vortreffliche Mitarbeit als technischer Assistent zu Dank verpflichtet.

## Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte.

Von

F. London.

(Eingegangen am 10. 11. 30.)

Die Attraktionskräfte zwischen Molekülen lassen sich allein aus der Kenntnis einer Dispersionskurve, also aus rein optischen Daten, in einfacher Weise näherungsweise bestimmen.

Diese aus der Dispersionskurve abgelesenen Kräfte zeigen im schroffen Gegensatz zu den bisher meist allein betrachteten elektrostatischen und valenzartigen Kräften wirklich die Eigenschaften einer allgemeinen Kohäsion, nämlich einer der Gravitation vergleichbaren Anziehungskraft, welche sich auch zwischen vielen Molekülen gleichzeitig und — wenigstens näherungsweise — unverändert vorfindet.

Erst auf Grund dieser Superponierbarkeit der Molekularkräfte findet der empirisch oft bemerkte Parallelismus zwischen den VAN DER WAALSschen Abweichungen der realen Gase, den Verdampfungswärmen, Adsorptionswärmen und anderen Äusserungen der Molekularkräfte seine Erklärung und stellt sie alle auf eine gemeinsame theoretische Grundlage, welche allein durch Berücksichtigung von elektrostatischen und valenzartigen Kraftwirkungen nicht gegeben werden konnte.

Nachdem schon früher die VAN DER WAALSsche Korrektur aus den genannten optischen Daten bestimmt wurde, gelingt es nunmehr, auch Sublimationswärmen von Molekülgittern (§ 4), Adsorptionswärmen adsorbierter Gase (§ 5), Dissoziationsenergien von durch VAN DER WAALSsche Kräfte zusammengehaltenen Molekülen (§ 6) aus denselben Daten zu bestimmen, wobei die Genauigkeit der Übereinstimmung sich durchaus in den Grenzen hält, die gegenwärtig noch durch die Unsicherheit der verwendeten empirischen Daten und durch die Unkenntnis der Abstossungskräfte gesteckt sind.

### Einleitung.

Die phänomenologische Betrachtung der Gasgesetze, der Oberflächenspannung, der Adsorption, Kondensation und ähnlicher Erscheinungen hat schon seit längerer Zeit zu der Annahme einer allgemeinen, allen diesen Vorgängen gemeinsam zugrunde liegenden molekularen Attraktionskraft geführt. Dementsprechend pflegt die elementarste molekulartheoretische Behandlung dieser Erscheinungen den einzelnen Molekülen einer Gattung gleichartige, feste Anziehungskräfte beizulegen. Diejenigen Untersuchungen, welche, über diese primitivste Betrachtung hinausgehend, die Molekularattraktion in Zusammenhang mit unserer sonstigen Kenntnis vom elektrischen Aufbau der Materie zu setzen suchen, bringen gewöhnlich elektrostatische

Wirkungen von starren oder polarisierbaren Ladungen zur Diskussion; dabei stehen sie aber vor der Schwierigkeit, dass elektrostatische Modelle infolge der Dualität von positiver und negativer Elektrizität gar nicht instande sind, eine allgemeine Attraktion, etwa nach dem Vorbilde der Gravitationskräfte, darzustellen: Entweder es liegt der Fall vor, dass zwar zwei Körper von einem dritten angezogen werden, dann herrschen aber zwischen den beiden ersten Körpern gleichzeitig ganz andere Kräfte, und zwar meist Abstossungskräfte. Oder aber, wenn die Kräfte auf der Verschiebbarkeit der Ladungen beruhen, so ist die Kraft, die zwischen zwei Körpern herrscht, nicht unabhängig davon, ob sich ein gleichartiger dritter Körper in der Nähe befindet. Es ist im allgemeinen nicht gerechtfertigt, die Kräfte, welche zwei isolierte, frei bewegliche Systeme von Ladungen aufeinander ausüben, einfach wie Zentralkräfte fester Kraftzentra zu überlagern, und es ist beispielsweise auf dieser Grundlage unter anderem durchaus nicht zu verstehen, wieso dieselben Kräfte, welche die Abweichungen von den idealen Gasgesetzen verursachen, gemäss der VAN DER WAALSSchen Theorie auch nur angenähert für den flüssigen Zustand massgebend bleiben können; gerade die auf Polarisierbarkeit beruhenden Wirkungen werden sich im Molekülverband einer Flüssigkeit wesentlich gegenseitig aufheben. Jedenfalls erfordert die Superposition dieser Kräfte eine sorgfältige Berücksichtigung aller Details der gegenseitigen räumlichen Lagerung und Orientierung; sie sind alles andere als feste superponierbare Zentralkräfte.

Neben diesen, auf statischen und eventuell polarisierbaren Ladungsverteilungen beruhenden Kräften kommen für die molekulare Attraktion noch diejenigen Wirkungen in Betracht, welche davon herrühren, dass in Wirklichkeit ein Molekül gar kein statisch-elastisches Ladungskontinuum ist, sondern eine ausserordentlich schnelle, innere Elektronenbewegung enthält, deren zeitlichen Mittelwerte erst jene Ladungsanordnung ergeben, welche die Grundlage der eben besprochenen elektrostatischen Betrachtungen darstellten. Es hat sich herausgestellt, dass die gegenseitigen „kurzperiodischen Störungen“ gerade dieser schnellen inneren Bewegungen der Elektronen zu Attraktionskräften zwischen zwei Molekülen Anlass geben, welche in vielen Fällen den Hauptteil der VAN DER WAALSSchen Attraktion darstellen<sup>1)</sup>. Man kann, wie loc. cit. gezeigt wurde, das Potential dieser Kräfte für grosse Distanzen angeben, wenn die Dispersionsformel der

<sup>1)</sup> F. LONDON, Z. Physik 63, 245. 1930, im folgenden loc. cit. zitiert.

betreffenden Moleküle bekannt ist. Es ist also eine prinzipiell aus optischen Messungen bestimmbare Grösse. Wir werden zeigen (§ 2), dass sich diese Kräfte grundsätzlich von allen elektrostatischen und valenzartigen Kräften darin unterscheiden, dass sie zu einer allgemeinen additiven Anziehung Anlass geben und dadurch geeignet sind, in dem Gebiet ihrer Anwendbarkeit die mannigfaltigen Erscheinungsformen der Molekularattraktion auf eine sehr einfache, gemeinsame theoretische Grundlage, eben auf die Vorstellung von festen superpositionsfähigen Kräften, zu stellen.

Ich möchte im folgenden einige besonders naheliegende Anwendungen dieser Kräfte bringen, welche im übrigen in keiner Weise beanspruchen, den Gegenstand zu erschöpfen.

### § 1. Ein elementares Molekülmodell.

Es wird vielleicht von Nutzen sein, zunächst an einem elementaren und streng lösbaren Beispiel das Zustandekommen dieser Molekularkräfte nochmals ausführlich vor Augen zu führen. Wir betrachten als einfachstes Molekülmodell einen quasi-elastischen Dipol, dessen variables elektrisches Moment durch den Vektor  $\mathbf{er}$  beschrieben werde,  $m$  und  $\alpha$  seien seine Masse und Polarisierbarkeit,  $\mathbf{p}$  der zu  $\mathbf{r}$  gehörige Impuls. Die HAMILTON-Funktion zweier Moleküle dieser Art, die sich im festen Abstand  $R$  voneinander befinden mögen, zerfällt dann in drei Bestandteile: die kinetische Energie, die potentielle (quasi-elastische) Energie der Moleküle einzeln und das Wechselwirkungspotential der Moleküle zueinander, von welchem nur der Dipolbestandteil in Betracht kommt:

$$H = \frac{1}{2m} (\mathbf{p}_1^2 + \mathbf{p}_2^2) + \frac{e^2}{2\alpha} (\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2) + \frac{e^2}{R^3} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2). \quad (1)$$

Hierbei bedeuten  $x_1, y_1, z_1$  die Komponenten von  $\mathbf{r}_1$ ;  $x_2, y_2, z_2$  entsprechend von  $\mathbf{r}_2$ ; die Koordinatennullpunkte sind in den Molekülschwerpunkten angenommen, die Achsen der Koordinatensysteme sind parallel zueinander, speziell die  $z$ -Achsen in die Richtung der Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte orientiert zu denken. Führt man die „Normalkoordinaten“ der Hauptschwingungen ein:

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{r}_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \\ \mathbf{r}_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \mathbf{p}_+ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2) \\ \mathbf{p}_- &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{p}_1 - \mathbf{p}_2) \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

so zerfällt die HAMILTON-Funktion in eine solche von sechs ungekoppelten Oszillatoren:

$$H = \frac{1}{2m} (\mathfrak{p}_+^2 + \mathfrak{p}_-^2) + \frac{e^2}{2\alpha} (v_+^2 + v_-^2) + \frac{e^2}{2R^3} (x_+^2 + y_+^2 - 2z_+^2 - x_-^2 - y_-^2 + 2z_-^2) \quad (2)$$

mit den Frequenzen

$$\left. \begin{aligned} v_+ = v_- = v_0 \sqrt{1 + \frac{\alpha}{R^3}} \\ v_+ = v_- = v_0 \sqrt{1 - 2\frac{\alpha}{R^3}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Hierbei ist  $v_0 = \frac{e}{\sqrt{m\alpha}}$  die Eigenfrequenz der isolierten Dipole.

Nach der Quantenmechanik gehört zu einem Oszillator der Frequenz  $\nu$  die Reihe der Energiewerte  $\left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$  mit  $n = 0, 1, 2, \dots$ . Das liefert für die sechs Oszillatoren in (2) die Gesamtenergie:

$$E = (n_+^- + n_+^+ + 1)h\nu_+ + (n_-^- + n_-^+ + 1)h\nu_- + \left(n_z^- + \frac{1}{2}\right)h\nu_z^+ + \left(n_z^+ + \frac{1}{2}\right)h\nu_z^-, \quad (4)$$

wobei die sechs Zahlen  $n_+^-, \dots, n_z^-$  unabhängig voneinander die ganzen Zahlen 0, 1, 2, 3 ... durchlaufen. Man entwickelt die  $\nu_i$  nach Potenzen von  $\frac{\alpha}{R^3}$  und erhält:

$$\left. \begin{aligned} E = h\nu_0 (n_+^- + n_+^+ + n_z^- + n_z^+ + n_-^- + n_-^+ + 3) \\ + \frac{h\nu_0}{2} \frac{\alpha}{R^3} (n_+^- + n_+^+ - 2n_z^+ - n_-^- - n_-^+ + 2n_z^-) \\ + \frac{h\nu_0}{8} \frac{\alpha^2}{R^6} (n_+^- + n_+^+ + 4n_z^+ + n_-^- + n_-^+ + 4n_z^- + 6) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Das erste Glied ist unabhängig von  $R$ ; es bedeutet die Eigenenergie der beiden Moleküle einzeln.

Das zweite Glied (erste Näherung) beruht auf der Resonanzentartung infolge „Energieaustausches“<sup>1)</sup> (Spiegelsymmetrie). Es verschwindet ersichtlich für den Grundzustand ( $n_+^- = n_+^+ = \dots = n_z^- = 0$ ) und, da wir uns hier nicht für die Kräfte zwischen angeregten Molekülen interessieren werden, können wir von seiner näheren Betrachtung hier absehen. Es enthält dipolartige Kraftwirkungen mit einem Potential proportional  $\pm \frac{1}{R^3}$  (ebenso oft Anziehung wie Abstossung), welche zwischen zwei Systemen immer dann auftreten,

<sup>1)</sup> Vgl. R. EISENSCHITZ und F. LONDON, Z. Physik **60**, 520. 1930, II, § 5.



wenn in das eine System ein Energiequant des anderen Systems „passt“, also wenn Resonanz im quantenmechanischen Sinne besteht, und wenn ausserdem der betreffende Übergang keinem Auswahlverbot unterworfen ist. Dieser Fall tritt daher praktisch nur zwischen gleichartigen und zum Teil angeregten Systemen auf; er wird vielleicht bei der Erklärung gewisser photochemisch ausgelöster Molekularkräfte<sup>1)</sup> eine wichtige Rolle spielen, weil die fraglichen Kräfte als Effekte erster Ordnung die Molekularkräfte, welche zwischen unangeregten Molekülen herrschen, stets überwiegen dürften.

Das dritte Glied von (5) (die zweite Näherung) kommt für die Wechselwirkung unangeregter Moleküle in erster Linie in Betracht, es enthält unter allen Umständen<sup>2)</sup> Anziehungskräfte. Für den tiefsten Zustand ( $n_x = n_y = \dots n_z = 0$ ) entnimmt man aus (5) speziell die Wechselwirkungsenergie

$$\varepsilon = -\frac{3}{4} \frac{h\nu_0 \alpha^2}{R^6} \quad (6)$$

Hätten wir die Oszillatoren im Sinne der früheren Fassung der Quantentheorie „ganzzahlig“ gequantelt [ $nh\nu$  anstatt  $(n + \frac{1}{2})h\nu$ ], so hätten wir in (5) die 3 und die 6 wegzulassen und hätten im tiefsten Zustand gar keine Wechselwirkungsenergie gefunden, ganz entsprechend der Tatsache, dass ruhende Oszillatoren nach der klassischen Theorie sich gegenseitig nicht polarisieren, wenn sie nicht ursprünglich bereits einen Multipol haben. Das Auftreten der Kräfte im Normalzustand ist also ausgesprochen an das Vorhandensein einer Nullpunktsbewegung geknüpft; sie beruhen auf einer gegenseitigen Störung dieser Nullpunktsbewegung und unterscheiden sich im übrigen nicht von den kurzperiodischen Störungen im Sinne der klassischen Theorie.

Man kann auch die Eigenfunktion des Molekülpaars im Grundzustand unmittelbar aus der bekannten des harmonischen Oszillators zusammensetzen und sich davon überzeugen, dass die ungestörte Funktion

$$\psi_0 = e^{-\frac{\pi m \nu_0}{h} (r_1^2 + r_2^2)}$$

<sup>1)</sup> Vgl. F. WEIGERT, Z. physikal. Ch. (B) 10, 241. 1930. <sup>2)</sup> Dass auch für die angeregten Zustände hier stets Anziehungskräfte resultieren, ist vermutlich eine spezielle Eigentümlichkeit des harmonischen Oszillators. Dagegen lässt sich allgemein zeigen (loc. cit., S. 251), dass Moleküle im Normalzustand sich stets in zweiter Näherung anziehen, wie auch immer die Moleküle beschaffen sein mögen.

durch die Störung übergeht in eine Funktion  $\psi$  von folgender Form (wir benutzen lokale Polarkoordinaten und entwickeln nach  $\frac{\alpha}{R^3}$ ):

$$\psi = e^{-\frac{\pi m v_0}{h}(\mathbf{r}_1^2 + \mathbf{r}_2^2)} \left\{ 1 - \frac{\alpha}{R^3} \frac{2\pi m v_0}{h} (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2z_1 z_2) + \frac{\alpha^2}{R^6} (\dots) + \dots \right\}. \quad (7)$$

Das Quadrat dieser Funktion erteilt bekanntlich jeder Konfiguration des Systems eine bestimmte relative Wahrscheinlichkeit. Wie man leicht abliest, belegt sie die Konfigurationen mit Dipolattraktion mit höherem Gewicht, diejenigen mit Abstossung dagegen werden statistisch benachteiligt, ohne dass indes die Moleküle dabei einzeln ein mittleres Dipolmoment erhalten [ $\mathbf{r}_1 = 0$ ,  $\mathbf{r}_2 = 0$ , aber  $(\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2) \neq 0$ ].

Wir werden uns in den Anwendungen mangels weitergehender empirischer Daten im folgenden häufig der einfachen Formel (6) bedienen. Für den Fall, dass vom Grundzustand aus nur ein einziger angeregter Zustand erreicht werden kann oder noch allgemeiner: wenn sämtliche mit merklicher Übergangswahrscheinlichkeit vom Grundzustand aus erreichbaren Zustände untereinander eine kleine Energiedifferenz haben (klein, verglichen mit der Energiedifferenz zwischen diesen Zuständen und dem Grundzustand) — auch für diesen Fall bleibt die Formel (6) in Kraft, wie auch immer die Moleküle im übrigen beschaffen sein mögen. Das werden wir sogleich zeigen.

Die ganze Betrachtung ist unter allen Umständen auf Abstände  $R$  beschränkt, welche der Bedingung  $R^3 \gg \alpha$  genügen. Für  $R^3 < 2\alpha$  wird  $\nu_z$  imaginär, d. h. die beiden Oszillatoren vollführen keine Schwingungen mehr um ihre Ruhelagen, sondern zerreißen sich gegenseitig aperiodisch, ausserdem ist gegenüber diesen kleinen Distanzen die räumliche Ausdehnung der Dipole keineswegs zu vernachlässigen und die Verwendung der HAMILTON-Funktion (1) nicht mehr legitim.

## § 2. Die Additivität der Molekularkräfte.

Diese bemerkenswerte Eigenschaft der Molekularkräfte wollen wir nicht an dem speziellen Modell des vorigen Abschnitts, sondern gleich in voller Allgemeinheit für beliebige Moleküle nachweisen.

Es ist bereits früher (loc. cit., Abschn. 2) gezeigt worden, wie sich die Wechselwirkungsenergie zweier Moleküle im festen Abstand  $R$  näherungsweise bestimmen lässt, wenn die Eigenfunktionen der beiden Moleküle gegeben sind.

Das eine Molekül sei durch die Reihe von Eigenfunktionen  $\psi_0, \psi_1, \psi_2 \dots$  mit den zugehörigen Eigenwerten  $E_0, E_1, E_2 \dots$ , das andere Molekül — gleichartig dem ersten oder auch ihm ungleichartig — durch die Eigenfunktionen  $\varphi_0, \varphi_1, \varphi_2 \dots$  und Eigenwerte  $F_0, F_1, F_2 \dots$  beschrieben. Es sei ausserdem  $V$  die Funktion der Wechselwirkung der beiden Moleküle, welche jeder Konfiguration der Elektronen und Kerne den klassischen Potentialwert zuordnet, als solche also unabhängig von den Lagekoordinaten sämtlicher Bestandteile der Moleküle (COULOMBSches Potential).  $V$  ist bekanntlich mit der Eigenschaft begabt, sich in eine Summe zu zerlegen, deren einzelne Summanden jeweils nur von zwei verschiedenen Teilchen abhängen.

Dann lässt sich in bekannter Weise ein Approximationsverfahren entwickeln, welches die Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_{kl}$  eines Moleküls im Zustand  $\psi_k$  mit einem anderen im Zustand  $\varphi_l$ , beide voneinander im festen Abstand  $R$ , darstellt in einer Folge von sukzessiven Näherungen

$$\varepsilon_{kl} = \varepsilon_{kl}^{(1)} + \varepsilon_{kl}^{(2)} + \varepsilon_{kl}^{(3)} + \dots$$

unter Verwendung der bestimmten Integrale<sup>1)</sup>:

$$V_{kl, k'l'} = \int V \psi_k \varphi_l \psi_{k'}^* \varphi_{l'}^* d\tau_1 d\tau_2, \quad (8)$$

wobei die Integration über sämtliche Konfigurationen der Molekülbestandteile bei festgehaltenen Molekülschwerpunkten zu erstrecken ist. Diese Integrale (8) sind Funktionen des Abstands  $R$  der Molekülschwerpunkte, welcher bei der Integration als konstanter Parameter zu behandeln ist. Die Störungsenergie in erster Näherung, das ist die Wechselwirkung der beiden Moleküle ohne Rücksicht darauf, dass sie sich gegenseitig deformieren, wird gegeben durch den Ausdruck

$$\varepsilon_{kl}^{(1)} = V_{kl, kl}, \quad (9)$$

die Störungsenergie in zweiter Näherung durch den Ausdruck:

$$\varepsilon_{kl}^{(2)} = \sum_{k'l'} \frac{|V_{kl, k'l'}|^2}{E_k + F_l - E_{k'} - F_{l'}} \quad (k', l') \neq (k, l) \quad (10)$$

usw. Das Verfahren ist indes in dieser Form nur anwendbar, sofern die Bedingung erfüllt ist:

$$|E_k + F_l - E_{k'} - F_{l'}| \gg |V_{kl, k'l'}|. \quad (11)$$

De facto ist für eine Anzahl von Gliedern in (10) diese Bedingung nicht erfüllt; darauf werden wir nachher zu sprechen kommen; vorerst sehen wir von dieser Einschränkung ab.

1) \* bedeutet den Übergang zum Konjugiert-komplexen.

Das Glied erster Ordnung  $\varepsilon_{kl}^{(1)}$  liefert wesentlich nur Kräfte kurzer Reichweite: Falls der Gesamtdrehimpuls verschwindet, verhält sich  $\varepsilon_{kl}^{(1)}$  asymptotisch wie  $R^n e^{-\beta R}$ ; falls der Gesamtdrehimpuls der Moleküle von Null verschieden ist, überlagert sich dem ein schwaches Quadrupolpotential, welches von der Orientierung der Drehimpulse zueinander abhängig ist, und welches darauf beruht, dass ein rotierendes Molekül im Zeitmittel Quadrupolsymmetrie<sup>1)</sup> hat. Diese Wirkungen sind für grosse Distanzen, wie man leicht zeigt, proportional zu<sup>2)</sup>:

$$\frac{1}{R^6} \{J(J+1) - 3m^2\} \{J'(J'+1) - 3m'^2\} \quad (12)$$

( $J, J'$  = Gesamtdrehimpulse der beiden Moleküle,  $m, m'$  = Projektion derselben auf die Verbindungslinie der Molekülschwerpunkte). Sie verschwinden im Mittel über alle Orientierungen der Moleküle und scheinen überhaupt physikalisch nicht so sehr von Interesse zu sein. Bei Atomen treten diese Wirkungen als Äusserungen der sogenannten  $l$ -Valenzen<sup>3)</sup> auf, von denen man gegenwärtig noch nicht weiss, inwieweit ihnen eine prinzipielle Bedeutung für die Chemie beizulegen ist.

Man wird den Fall des „Moleküls“ gegenüber dem des „Radikals“ gerade dahingehend kennzeichnen, dass in erster Näherung — d. h. solange nicht der innere Aufbau der betreffenden Systeme eine Störung erfährt — keine nennenswerten Anziehungskräfte auftreten. Die Effekte erster Näherung charakterisieren dann im wesentlichen den Querschnitt der Moleküle und ihre Kompressibilität, beides Daten, welche sich auf so kurze Distanzen der Moleküle beziehen, dass ihre wellenmechanische Berechnung eine ganz detaillierte Kenntnis der Molekülperipherie erfordern würde<sup>4)</sup>. So genau kennen wir aber die Eigenfunktionen der Moleküle nicht, und darum werden wir diese Daten aus der Erfahrung entnehmen, da sie verhältnismässig leicht der Messung zugänglich sind. Dieses Vorgehen empfiehlt sich umsomehr, als die erste Näherung allein — selbst wenn man sie ausrechnen könnte — für diese Distanzen erst eine sehr ungenaue Bestimmung liefern würde.

1) Wir berichtigen hiermit eine irrtümliche Bemerkung loc. cit., S. 248.

2) Für  $|m| = |n| = 1$  tritt hierzu noch ein Zusatzglied  $\pm \frac{J(J+1)J'(J'+1)}{8R^5}$ .

3) W. HEITLER, Naturw. 17, 546. 1929. 4) Für die Radien von Ionen liegen die Verhältnisse diesbezüglich günstiger. Siehe L. PAULING, J. Am. chem. Soc. 49, 765. 1927.

Die Wirkungen, welche in zweiter Ordnung auftreten, sind hingegen von viel grösserer Reichweite<sup>1)</sup>; sie lassen sich demzufolge schon bei einer verhältnismässig summarischen Kenntnis der Molekülstruktur bestimmen. Sie geben bereits einen ziemlich genauen Einblick in das Attraktionsvermögen der Moleküle, da die übrigen Wirkungen von kurzer Reichweite sind und sehr plötzlich bei kleinen Abständen einsetzen. Insofern ist es also berechtigt, diese Kräfte isoliert zu betrachten und theoretisch zu bestimmen, die übrigen aus der Erfahrung zu entnehmen.

Wir betrachten nun gleichzeitig noch ein drittes Molekül mit den Eigenfunktionen  $\chi_0, \chi_1, \chi_2 \dots$  und Eigenwerten  $G_0, G_1, G_2 \dots$  im festen Abstand  $S$  von  $q$  und  $T$  von  $p$ . Dann ist die gesamte Wechselwirkungsenergie zweiter Ordnung der drei Moleküle in den Zuständen  $\psi_k, \varphi_l, \chi_m$

$$\mathcal{E}_{klm}^{(2)} = \sum_{k'l'm'} \frac{|W_{klm, k'l'm'}|^2}{E_k + F_l + G_m - E_{k'} - F_{l'} - G_{m'}} \quad (k'l'm') \neq (klm) \quad (13)$$

mit  $W_{klm, k'l'm'} = W \psi_k \varphi_l \chi_m \psi_{k'}^* \varphi_{l'}^* \chi_{m'}^* d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3. \quad (14)$

Hier zerfällt nun  $W$  als eine COULOMBSche Potentialfunktion von Punktladungen additiv in drei Bestandteile, welche jeweils nur von den Partikeln zweier Moleküle und deren Abständen abhängen:

$$W = \sum_{\alpha\beta} \frac{e_\alpha e_\beta}{r_{\alpha\beta}} + \sum_{\beta\gamma} \frac{e_\beta e_\gamma}{r_{\beta\gamma}} + \sum_{\gamma\alpha} \frac{e_\gamma e_\alpha}{r_{\gamma\alpha}}. \quad (15)$$

( $e_\alpha$  = Ladungen der Partikel des ersten,  $e_\beta$  des zweiten,  $e_\gamma$  des dritten Moleküls,  $r_{\alpha\beta}, r_{\beta\gamma}, r_{\gamma\alpha}$  die zugehörigen intermolekularen Distanzen.) Infolgedessen verschwinden alle Glieder der  $W_{klm, k'l'm'}$  mit  $k \neq k', l \neq l', m \neq m'$  wegen der Orthogonalität der Eigenfunktionen. Es bleiben nur diejenigen Glieder, in denen entweder  $k=k'$  oder  $l=l'$  oder  $m=m'$  ist. Man führt daher zweckmässig statt  $W_{klm, k'l'm'}$  drei Funktionen  $V_{(E)}^{\psi\varphi}, V_{(S)}^{\varphi\chi}, V_{(T)}^{\chi\psi}$  ein:

$$\left. \begin{aligned} W_{klm, k'l'm} &= V_{kl, k'l}^{\psi\varphi} \quad (R) \\ W_{klm, k'l'm'} &= V_{lm, l'm'}^{\varphi\chi} \quad (S) \\ W_{klm, k'l'm'} &= V_{km, k'm'}^{\chi\psi} \quad (T) \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

da alle übrigen Glieder verschwinden. Dann sieht man unmittelbar, es zerfällt die dreifache Summe (13) in drei Doppelsummen, von denen jede von nur jeweils zweien der drei Moleküle und ihrem Abstand abhängt:

<sup>1)</sup> R. EISENSCHITZ und F. LONDON, loc. cit.



$$\varepsilon_{klm}^{(2)}(R, S, T) = \left. \begin{aligned} & \sum_{k'l'} \frac{|V_{kl, k'l'}^{\psi\varphi}(R)|^2}{E_k + F_l - E_{k'} - F_{l'}} \\ & + \sum_{l'm'} \frac{|V_{lm, l'm'}^{\varphi\chi}(S)|^2}{F_l + G_m - F_{l'} - G_{m'}} \\ & + \sum_{m'k'} \frac{|V_{mk, m'k'}^{\chi\psi}(T)|^2}{G_m + E_k - G_{m'} - E_{k'}} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Der erste Bestandteil rechts entspricht durchaus dem in (10) angegebenen Ausdruck für die Wechselwirkung der beiden isolierten Moleküle  $\psi_k$  und  $\varphi_l$ , er allein ist von dem Abstand  $R$  und nur von diesem Abstand abhängig; ihm überlagern sich beim Hinzufügen des dritten Moleküls additiv die Potentiale, welche nur von Abständen dieses dritten Moleküls von den beiden ersten abhängen; d. h. die Kraft, die einer Änderung des Abstands der beiden ersten Moleküle entgegenwirkt — der Differentialquotient des Gesamtpotentials nach diesem Abstand — wird durch die Gegenwart des dritten Moleküls nicht beeinflusst.

Es erscheint dies Resultat hier als eine ganz triviale Folge der Additivität der COULOMBSchen Potentialfunktionen. Aber es ist durchaus nicht so selbstverständlich, wie daraus zu erkennen ist, dass für die Kräfte kurzer Reichweite bereits in erster Näherung diese Additivität in keiner Weise allgemein gilt<sup>1)</sup>, obwohl dort dieselbe COULOMBSche Potentialfunktion als Ausgangspunkt dient. Vielmehr erscheint dort ein ganz komplizierter Überlagerungsmechanismus, welcher gerade das Absättigen der chemischen Bindungskräfte zum Ausdruck bringt, die Tatsache nämlich, dass zwischen zwei Atomen ganz verschiedene Kraftäusserungen statthaben, je nachdem, ob das eine mit einem dritten Atom eine chemische Kraftbetätigung bereits eingegangen ist oder nicht. Gerade hierin unterscheiden sich die Molekularkräfte ganz charakteristisch von den homöopolaren Valenzkräften. Für die erste Näherung kann man zeigen, dass nur ausnahmsweise die Kräfte zwischen zwei atomaren Systemen unbeeinflussbar sind durch die Anwesenheit eines dritten, dann nämlich, wenn keine freien Valenzen sich betätigen. Wir sehen, in diesem Falle gilt der Satz auch für die Kräfte grösserer Reichweite zweiter Näherung. In dritter Näherung besteht jedoch unter allen Umständen keine Additivität mehr.

<sup>1)</sup> Siehe Probleme der modernen Physik (SOMMERFELD-Festschrift), Leipzig 1928, S. 104.

Die ganze Überlegung ist daran geknüpft, dass die Bedingung (11) für alle Glieder in (10) erfüllt ist. Sie kann durchbrochen sein

erstens, indem die linke Seite exakt verschwindet, d. h. wenn der betrachtete Zustand der Moleküle entartet ist. Dafür kommen in der Hauptsache folgende Möglichkeiten in Betracht:

- a) Richtungsentartung der Bahndrehimpulse;
- b) Richtungsentartung des Elektronenspins;
- c) bei gleichartigen Molekülen Entartung wegen Energieaustausch (Spiegelsymmetrie).

Fall a haben wir bereits am Anfang dieses Abschnitts erörtert (12). Die durch ihn bedingten Zusätze scheinen unwesentlicher Natur zu sein; aber es lässt sich gegenwärtig darüber noch nichts Abschliessendes sagen.

Fall b gibt Anlass zu Effekten, welche nicht additiv sind, den eben erwähnten valenzartigen Wirkungen. Da dieselben aber von kurzer Reichweite sind, darf man die betreffenden Glieder für grosse Molekülabstände einfach streichen. (Dies wurde in (10) bzw. (8) bereits von vornherein getan.) Abgesehen davon wird im allgemeinen der Fall vorliegen, dass der resultierende Elektronenspin der Moleküle Null ist, so dass diesbezüglich gar keine Entartung vorliegt und Additivität auch für kurze Molekülabstände besteht.

Fall c bedeutet eine wirkliche Einschränkung unserer Betrachtung. Er liegt immer dann vor, wenn das eine System ein Energiequant des anderen aufzunehmen vermag, und liefert, wenn die betreffenden Übergänge keinem Auswahlverbot unterworfen sind, bereits einen nicht additiven Effekt in erster Ordnung von viel grösserer Reichweite als die hier betrachteten Kräfte. Diese Kräfte sind uns bereits in spezieller Form bei der Diskussion des zweiten Gliedes von (5) begegnet. Solange man es aber nicht mit angeregten Molekülen zu tun hat, treten diese Wirkungen, welche sich grundsätzlich von den üblichen Molekularkräften unterscheiden, nicht in Erscheinung.

Zweitens kann die Bedingung (11) durchbrochen werden, wenn die linke Seite zwar von Null verschieden, aber klein ist. Da alle  $V_{kl, k'l'}$  von  $R$  abhängig sind und mit wachsendem  $R$  verschwinden, so ist in diesem Falle die Bedingung jeweils nur für Molekülabstände unterhalb einer bestimmten Grenze durchbrochen; für grössere Abstände bleiben die Betrachtungen über Additivität jedenfalls erhalten. Der Fall tritt praktisch nur bei den dicht beieinander liegenden Rotationsniveaus der Moleküle auf und beruht, anschaulich gespro-

chen, auf der Verwandlung der Rotationsbewegung der freien oder weit voneinander entfernten Moleküle in Pendelbewegung um Gleichgewichtslagen bei genügend nahem Zusammenführen derselben. Es treten dann ebenfalls Effekte erster Näherung auf, welche keineswegs additiv sind, ebensowenig wie die denselben durchaus entsprechenden statischen Wechselwirkungen sich aufeinander einstellender Moleküle nach der klassischen Theorie<sup>1)</sup>.

Entwickelt man  $V$  nach Potenzen von  $\frac{1}{R}$ , so erhält man, wenn beide Moleküle neutral sind, was wir annehmen, eine Reihe, welche erst mit dem dritten Glied beginnt, mit welchem wir abbrechen:

$$V = \frac{e^2}{R^3} [\xi_1 \xi_2 + \eta_1 \eta_2 - 2 \zeta_1 \zeta_2] + \dots \quad (18)$$

Hierbei bedeutet  $e \xi_1$ ,  $e \eta_1$ ,  $e \zeta_1$  die Komponenten des elektrischen Moments einer bestimmten Konfiguration sämtlicher Bestandteile des einen Moleküls,  $e \xi_2$ ,  $e \eta_2$ ,  $e \zeta_2$  des anderen. Entsprechend erhält man für  $V_{kl, k'l'}$  eine Reihe, deren erstes Glied ebenfalls  $\frac{1}{R^3}$  proportional ist und welches sich im übrigen auf Grund des Zusammenhanges

$$|\int \xi \psi_k \psi_{k'} d\tau|^2 + |\int \eta \psi_k \psi_{k'} d\tau|^2 + |\int \zeta \psi_k \psi_{k'} d\tau|^2 = \frac{f_{kk'}}{E_{k'} - E_k} \frac{3h^2}{8\pi^2 m}$$

durch die Dispersions- $f$ -Werte der betreffenden Übergänge darstellen lässt<sup>2)</sup>. Setzt man dies in (10) ein, so erhält man

<sup>1)</sup> Der Übergang von Rotation in Libration wurde bereits loc. cit., § 9 für Dipole an Hand einer sehr einfachen störungstheoretischen Behandlung verfolgt. Ich möchte jedoch darauf hinweisen, dass dieselbe nur für den Grundzustand diese Verwandlung in genügender Näherung wiedergibt, für die angeregten Zustände müsste man das Näherungsverfahren weiter fortsetzen. Für eine ganz grobe Betrachtung dürfte indes die klassische Betrachtungsweise ausreichen, dass es auf die Grösse der kinetischen Energie der Rotationsbewegung ankommt; je nachdem, ob diese grösser oder kleiner ist als der Maximalwert der potentiellen Energie der Moleküle zueinander, wird die Bewegung rotatorischen bzw. oszillatorischen Charakter zeigen. Hierbei ist ausserdem noch die Nullpunktsbewegung mit zu berücksichtigen, wie dies bereits in den Formeln (37) loc. cit. enthalten ist. Dieser Beitrag ist bei den Molekülen mit kleinem Trägheitsmoment bereits von der Grössenordnung der intermolekularen Orientierungskräfte, er dürfte, wie man leicht abschätzt, z. B. bei  $HJ$  und vielleicht auch noch bei  $HBr$  ausreichen, um den Molekülen im Gitterverband eine Einstellung in bevorzugte Richtungen selbst am absoluten Nullpunkt unmöglich zu machen. Vgl. auch L. PAULING, Physic. Rev. **36**, 430. 1930; allerdings vermag ich den dort gegebenen Überlegungen nicht überall zu folgen.

<sup>2)</sup> Wenn der resultierende Drehimpuls des Moleküls  $\neq 0$  ist, hat man die  $f$ -Werte der betreffenden einzelnen ZEEMAN-Komponenten einzusetzen. Die Kräfte

$$\varepsilon_{kl}^{(2)} = -\frac{1}{R^6} \cdot \frac{3}{2m^2} \left( \frac{he}{2\pi} \right)^4 \sum_{k,l} \frac{f_{kk'} g_{ll'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{l'} - F_l)(E_{k'} + F_{l'} - E_k - F_l)} \left. \vphantom{\sum_{k,l}} \right\} \quad (19)$$

+ Glieder höherer Ordnung.

Hierin sind  $f_{kk'}$  bzw.  $g_{ll'}$  die „Dispersionselektronenzahlen“, welche den Eigenfrequenzen  $\frac{1}{h} (E_{k'} - E_k)$  bzw.  $\frac{1}{h} (F_{l'} - F_l)$  der Moleküle zugeordnet sind, und welche mit den Polarisierbarkeiten  $\alpha_k(\nu)$  bzw.  $\beta_l(\nu)$  derselben für die Frequenz  $\nu$  in folgendem Zusammenhang stehen:

$$\alpha_k(\nu) = \frac{1}{m} \left( \frac{eh}{2\pi} \right)^2 \sum_k \frac{f_{kk'}}{(E_{k'} - E_k)^2 - h^2 \nu^2} \quad \left. \vphantom{\sum_k} \right\} \quad (20)$$

$$\beta_l(\nu) = \frac{1}{m} \left( \frac{eh}{2\pi} \right)^2 \sum_l \frac{g_{ll'}}{(F_{l'} - F_l)^2 - h^2 \nu^2} \quad \left. \vphantom{\sum_l} \right\}$$

Die Ausdrücke (20) lassen sich unmittelbar zur Bestimmung von (19) verwenden. Wenn speziell einer der  $f$ -Werte sämtliche übrigen sehr überwiegt, oder aber — was zumeist gleichzeitig zutrifft — wenn die Energiedifferenzen, welche in Betracht kommen,  $E_{k'} - E_k$  bzw.  $F_{l'} - F_l$ , sehr nahe beieinanderliegen, so kann man einen geeigneten Mittelwert  $\Delta E_k$  bzw.  $\Delta F_l$  vor die Summen in (19) und (20) ziehen und dann die Polarisierbarkeiten  $\alpha_k = \alpha_k(0)$  und  $\beta_l = \beta_l(0)$  der beiden Moleküle für lange Wellen in (19) einführen:

$$\varepsilon_{kl}^{(2)} = -\frac{1}{R^6} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\Delta E_k \Delta F_l}{\Delta E_k + \Delta F_l} \cdot \alpha_k \beta_l. \quad (21)$$

Der Ausdruck (21) geht selbstverständlich für gleichartige Moleküle ( $\Delta E_k = \Delta F_l = h \nu_0$ ,  $\alpha_k = \beta_l$ ) über in den speziell für quasi-elastische Moleküle früher abgeleiteten (6).

Zur Schreibweise der Dispersionsformeln (20) wäre noch zu bemerken, dass sie nicht ganz mit der üblichen übereinstimmt, falls ultrarote Eigenschwingungen vorliegen. Man pflegt dort dem Umstand Rechnung zu tragen, dass die trägen Kernmassen viel schwächer zum Mitschwingen zu bringen sind, als die Elektronen, und zieht dementsprechend die betreffenden grossen Massen der Atomkerne vor die Teilsumme, welche die ultrarote Dispersion enthält, um für diese eine

zeigen demzufolge eine Richtungsabhängigkeit. Die Schwankung um den Mittelwert ist indes, da es sich um einen quadratischen Effekt handelt, sehr geringfügig und berührt insbesondere nicht das Vorzeichen der Kräfte. Es wird daher in den meisten Fällen erlaubt sein mit dem Mittelwert der Kräfte, gemittelt über sämtliche Orientierungen, zu operieren. Immerhin möchte ich hervorheben, dass die Kräfte nicht grundsätzlich als Zentralkräfte anzusehen sind.



$f$ -Summe von der Grössenordnung 1 zu erzielen. Diese Definition ist insofern nicht sehr glücklich, weil man bei mehr als zweiatomigen Molekülen nicht in willkürfreier Weise die beteiligten Atommassen den einzelnen Eigenschwingungen zuordnen kann. Viel sachgemässer wäre es, sowohl in (19) wie in (20) die Massen erst gar nicht einzuführen, denn die Anwesenheit derselben in der Dispersionsformel hat einen durchaus historischen Grund. Die fundamentalen Moleküleigenschaften, welche sowohl in (19) wie in (20) eingehen, sind die Fourierkomponenten des zeitlich rasch veränderlichen elektrischen Dipolmoments des Moleküls, dessen Glieder man aus der Dispersionsformel des Moleküls einzeln entnehmen und unmittelbar zum Aufbau der Molekularkräfte verwenden kann.

Wir haben hier darauf verzichtet, diese „massenfreie“ Darstellung der Formeln aufzuschreiben und uns damit begnügt, stets ein und dieselbe Masse, die des Elektrons, herauszuziehen; und zwar deshalb, weil die Beiträge der ultraroten Dispersionsglieder in den meisten Fällen ohnehin zu vernachlässigen sind, und weil andererseits nun einmal Dispersionsmessungen gewöhnlich in dieser Form beschrieben werden.

### § 3. Molekularkräfte in Gemischen.

Es ist von grundsätzlichem Interesse, die Attraktionskonstanten  $C_{ab}$  der Kräfte zwischen Molekülen von zwei verschiedenen Molekülarten  $a$  und  $b$  zu vergleichen mit den Attraktionskonstanten  $C_{aa}$  und  $C_{bb}$ , welche die Kräfte zwischen Molekülen innerhalb der einzelnen Arten  $a$  bzw.  $b$  beschreiben. Bei den meisten uns bekannten Kraftgesetzen, etwa dem COULOMBSchen oder dem Gravitationsgesetz, ist

$$C_{aa}C_{bb} = C_{ab}^2.$$

Der Ausdruck (21) zeigt aber, dass bei den hier betrachteten Molekularkräften wegen der identischen Ungleichung

$$\left( \frac{\Delta E + \Delta F}{2} \right)^2 \cong \Delta E \Delta F$$

stets

$$C_{aa}C_{bb} \cong C_{ab}^2 \quad (22)$$

sein muss, dass speziell die Gleichheit nur für  $\Delta E = \Delta F$  in Betracht kommt, und dies Resultat gilt noch über die speziellen Voraussetzungen hinaus, die der Näherungsformel (21) zugrunde liegen, ganz allgemein. Es besteht nämlich für positive  $\nu_k$  und  $\mu_l$  die identische Ungleichung

$$\sum_{kk'} \frac{f_k f_{k'}}{\nu_k + \nu_{k'}} \cdot \sum_{ll'} \frac{g_l g_{l'}}{\mu_l + \mu_{l'}} \cong \left( \sum_{kl} \frac{f_k g_l}{\nu_k + \mu_l} \right)^2. \quad (22a)$$



Die Kräfte in einer Mischung sind also im allgemeinen schwächer als das geometrische Mittel der Kräfte in den reinen Substanzen, und zwar um so schwächer, je weiter die charakteristischen Spektralbezirke der beiden Molekülarten voneinander entfernt liegen.

Der Effekt dürfte allerdings nur in den seltensten Fällen wirklich als solcher sichergestellt werden können. Man misst gewöhnlich entweder den Wert der Wechselwirkungsenergie für den Minimalabstand der Moleküle oder aber das Integral der Wechselwirkung von diesem Minimalabstand bis unendlich. Das sind in jedem Fall Ausdrücke, welche sich in der Form darstellen:

$$A_{ab} = \frac{C_{ab}}{\left(\frac{d_a + d_b}{2}\right)^n}, \quad A_{aa} = \frac{C_{aa}}{d_a^n}, \quad A_{bb} = \frac{C_{bb}}{d_b^n},$$

wobei  $d_a$  bzw.  $d_b$  die Durchmesser der betreffenden Moleküle bedeuten.

Wenn aber  $d_a = d_b$  ist, so ist  $\left(\frac{d_a + d_b}{2}\right)^{2n} > d_a^n d_b^n$  und also ohnehin

$$A_{ab}^2 < A_{aa} A_{bb},$$

selbst wenn  $C_{ab}^2 = C_{aa} C_{bb}$  wäre. Eine wirkliche Bestätigung der Mischungsformel könnte also erst bei Berücksichtigung dieses Umstands von Wert sein: bereits allein aus der Krümmung von Mischungsdiagrammen kann man im allgemeinen noch keinen bündigen Schluss ziehen. Im umgekehrten Falle jedoch, wenn die Wirkungen der Mischungskräfte das geometrische Mittel überschreiten, kann man mit Sicherheit sagen, dass noch Kräfte anderer Art im Spiel sein müssen, etwa nach Art von spezifisch wirkenden Valenzkräften usw.

#### § 4. Gitterenergie von Molekülgittern.

Von den Anwendungen, welche die Molekülkräfte finden können, sind besonders die hervorzuheben, welche sich auf die schon lange empirisch festgestellten Zusammenhänge zwischen den VAN DER WAALSSchen Attraktionswirkungen und den Oberflächenkräften sowie den Sublimationswärmen von Molekülgittern beziehen, und welche mit den bisher ins Auge gefassten Idealisierungen durchaus nicht befriedigend erklärt werden konnten. In der Reihe der Wasserstoffhalogenide  $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HJ$  beispielsweise steigen die Sublimationswärmen  $S$  an, die Dipolmomente  $\mu$  der Moleküle und ihre reziproken Abstände  $\frac{1}{R}$  im festen Zustand nehmen dagegen ab; es ist daher aussichtslos, die Gitterenergie der festen Wasserstoffhalogenide allein

Tabelle 1.

	$\mu \cdot 10^{18}$	$\alpha \cdot 10^{24}$	$R \cdot 10^8$	$S$ in kcal/Mol
<i>HCl</i>	1.03	2.63	3.89	5.05
<i>HBr</i>	0.78	3.58	4.17	5.52
<i>HJ</i>	0.38	5.39	4.5	6.21

auf Dipolwirkungen zurückzuführen<sup>1)</sup>; allerdings steigt die Polarisierbarkeit  $\alpha$  in der Reihe an. Aber die Möglichkeit der Erzeugung induzierter Dipolmomente durch Polarisierung kommt aus Symmetriegründen im festen Zustand nicht in Betracht; abgesehen davon käme es auf das Produkt  $\alpha\mu^2$  an, welches in der betrachteten Reihe stark abnimmt.

Die von uns betrachteten kurzperiodischen Wechselwirkungen dagegen sind dem letzteren Einwand nicht ausgesetzt, sie superponieren sich im Gitterverband in erster Näherung additiv, und da sie sich proportional  $\alpha^2$  verhalten und vom Moment  $\mu$  unabhängig sind, besteht Aussicht, auf sie im wesentlichen das Anwachsen der Gitterenergie zurückzuführen.

Natürlich werden auch die Dipolmomente einen gewissen Beitrag zur Gitterenergie liefern, aber man kann abschätzen, dass derselbe hier sehr klein sein muss<sup>2)</sup>. Wir wollen darum zunächst die Gitterenergie dieser Gitter berechnen ohne Rücksicht auf die langsam periodischen Glieder, welche die Dipolwirkungen und sonstige von der Orientierung abhängige Kräfte enthalten. Das Potential zwischen zwei im gegenseitigen Abstand  $R$  ruhenden Molekülen schreiben wir in der Form:

$$\varphi = -\frac{C}{R^6} + b(R). \quad (23)$$

Das Anziehungspotential  $-\frac{C}{R^6}$  ist durch Gleichung (6) eventuell durch (19) gegeben, die Abstossung  $b(R)$ , welche hauptsächlich bereits in erster Näherung des Störungsverfahrens auftritt, können wir nicht angeben; wir wissen, dass sie etwa wie  $R^n e^{-\beta R}$ , also ziemlich plötzlich

<sup>1)</sup> M. BORN und H. KORNFIELD, Physikal. Z. **24**, 121. 1923. Siehe auch die Beurteilung dieser Arbeit im Handb. d. Physik, Bd. XXIV, Art. BORN und BOLLNOW, S. 450. <sup>2)</sup> Vgl. F. LONDON, loc. cit., S. 277, 278. Bereits F. SIMON und CL. v. SIMSON (Z. Physik **21**, 168. 1924) haben darauf hingewiesen, dass im *HCl*-Gitter der über 98° stabilen Modifikation die Moleküle rotieren dürften. Eine ganz grobe Abschätzung der Dipolkräfte im Gitter zeigt, dass bei dieser Temperatur die Richtkräfte der Temperaturbewegung nicht mehr standhalten. Bei *HJ* sind die Richtkräfte so schwach, dass sie bereits allein durch die Nullpunktsbewegung überwunden werden dürften.

verschwindet, wobei  $n$  ungefähr  $= 3$  ist<sup>1)</sup>. Es scheint daher nicht sehr angebracht, hier den üblichen Potenzansatz auch für die Abstossungskraft zu verwenden; denn die Abstossungskraft bricht plötzlicher ab als jede Potenz. Die experimentellen Daten, aus welchen man das Abstossungsgesetz näher zu bestimmen pflegt, Kompressibilität und Wärmeausdehnung, liefern nur die zweite und dritte Ableitung des Potentials an der Gleichgewichtslage; aber für den Rückschluss auf den Absolutwert des Potentials dortselbst ist die genaue Form des Abstossungspotentials entscheidend, er würde durch den Potenzansatz völlig antezipiert. Man könnte versuchen, die Konstanten in dem oben angegebenen  $b(R)$  aus experimentellen Daten zu bestimmen, aber bei der Ungenauigkeit der übrigen Rechnung hielt ich es nicht für angebracht, gerade in diesem Punkte bereits so ins einzelne zu gehen. Wir wollen zur ersten Orientierung das Potential  $\varphi = -\frac{C}{R^6}$  annehmen von unendlichen Abständen bis zur Gleichgewichtslage und es dann für kleinere Abstände plötzlich auf  $+\infty$  springen lassen. Den Abstand in der Gleichgewichtslage entnehmen wir aus den gemessenen Gitterkonstanten. Zur Wiedergabe der Kompressibilität ist das Modell natürlich nicht geeignet, aber es wird ausreichend sein, die energetischen Verhältnisse beim Auseinanderführen des Gitters zu illustrieren; es steht im übrigen nichts im Wege, das Modell jederzeit in dem angedeuteten Sinne zu verfeinern.

Als Gitterenergie am absoluten Nullpunkt erhält man dann:

$$\Phi = -\frac{C}{2} N_L \sum_i \frac{1}{R_i^6} = -\frac{C}{2} \frac{N_L}{d^6} \sum_i, \quad (24)$$

hierbei ist

$$\sum_i = \sum_i \left( \frac{d}{R_i} \right)^6 \quad (25)$$

$N_L$  die LOSCHMIDTSche Zahl,  $R_i$  bedeutet den Abstand eines bei der Summation festgehaltenen zentralen, d. h. hinlänglich tief unter der Oberfläche befindlichen Atoms von irgendeinem mit  $i$  bezeichneten anderen Atom des Gitters; die Summe ist über das ganze Gitter zu erstrecken, sie konvergiert sehr schnell.  $d$  bedeutet die Gitterkonstante.

Die Summe  $\sum_i \left( \frac{d}{R_i} \right)^6$  wurde für das flächenzentrierte, kubische Gitter ausgerechnet, da dasselbe in den meisten Fällen hier vorliegen dürfte. Bis  $R=3d$  ergibt direktes Summieren über die be-

<sup>1)</sup> Y. SUGIURA, Z. Physik 45, 484. 1927.

treffenden 458 Moleküle den Wert 117.42. Für den Rest von  $R = 3d$  bis unendlich findet man durch Integration den Beitrag  $\frac{16\pi}{81} = 0.62$ .

Im ganzen erhält man für  $\Sigma$  somit ziemlich genau 118.0 mit einer Unsicherheit von weniger als 1 $\frac{0}{100}$ . Die Gitterenergie des flächenzentrierten Gitters lautet also:

$$\Phi = - \frac{59 C N_L}{d^8}. \quad (26)$$

Zur Berechnung von  $C$  bedienen wir uns mangels besserer Daten im allgemeinen der Gleichung (6). Bei einigen der betrachteten Stoffe sind bereits ziemlich genaue Dispersionsformeln bekannt. Sie zeigen, dass sehr oft eine einzige Frequenz einen derartig überwiegenden Beitrag sowohl zur Molrefraktion wie zu den Molekularkräften liefert, dass die übrigen Glieder der Dispersionsformel demgegenüber vernachlässigt werden können. Bei abgesättigten Molekülen scheint diese Hauptfrequenz  $\nu_0$  meist in unmittelbarer Nähe der Seriengrenze zu liegen, oft sogar kurz hinter derselben im Kontinuum<sup>1)</sup>. Soweit es möglich war, haben wir diese Daten verwandt und konnten, da es sich hierbei durchweg um eingliedrige Dispersionsformeln handelte, zur Berechnung von  $C$  uns der einfachen Formel (6) bedienen. Man erhält nicht sehr von diesen verschiedene Werte, wenn man als Hauptfrequenz  $\nu_0$  die Seriengrenze verwendet; daraus mag man eine gewisse Rechtfertigung unseres Vorgehens entnehmen, dass wir uns in einigen Fällen faut de mieux nur auf die Seriengrenze stützten, da die Elektronenkonfiguration der betreffenden Moleküle von denen der übrigen nicht prinzipiell verschieden ist (Edelgasschale bei  $HCl$  usw.). Die Zahlen, welche nur die Seriengrenze benutzen, sind im folgenden in Klammern gesetzt. Drückt man  $h\nu_0$  in Calorien pro Mol aus ( $J = N_L h\nu_0$ ), so erhält man auch  $\Phi$  in Calorien pro Mol:

$$\Phi = - \frac{3}{4} \cdot \frac{59 \alpha^2 J}{d^6} = - 44.25 \frac{\alpha^2 J}{d^6}.$$

Bequemer ist es oft, mit der Dichte  $\varrho$  statt der Gitterkonstanten zu rechnen. Für das flächenzentrierte kubische Gitter ist:

$$\varrho = \frac{4M}{d^3 N_L}.$$

( $M$  = Molekulargewicht). Dann erhält man für die Gitterenergie:

$$\Phi = - \frac{3}{64} 59 \left( \frac{N_L \varrho}{M} \right)^2 \alpha^2 J = - 1.015 \cdot 10^{48} \left( \frac{\varrho \alpha}{M} \right)^2 J. \quad (27)$$

<sup>1)</sup> K. F. HERZFELD und K. L. WOLFF, Ann. Physik **76**, 71. 1925.

In Tabelle 2 sind die nach dieser Formel berechneten Sublimationswärmen ( $S = -\Phi$ ) der Wasserstoffhalogenide und einiger anderer Molekülgitter zusammengestellt und mit den empirischen Werten verglichen<sup>1)</sup>. Die Formel ist streng genommen nur am absoluten Nullpunkt anwendbar, da sie nur einen Beitrag von potentieller Energie enthält. Man hat sie also mit den auf den absoluten Nullpunkt extrapolierten Sublimationswärmen zu vergleichen, und zwar wird man die Extrapolation auf klassischem Wege vollziehen, da wir auch theoretisch die Nullpunktsbewegung unberücksichtigt gelassen haben. Bei Argon und bei der über 98° stabilen Modifikation von  $HCl$  ist die Struktur als kubisch flächenzentriert wirklich nachgewiesen<sup>2)</sup>, ebenso bei  $N_2$  und  $CO$ <sup>3)</sup>. Bei den übrigen Stoffen fehlen röntgenographische Strukturbestimmungen; grösstenteils zeigen sie alle verschiedene Modifikationen, doch dürfte die  $\sum \left( \frac{d}{R_i} \right)^6$  im allgemeinen pro Mol einen Beitrag liefern, welcher von dem der dichtesten Kugelpackung nicht sehr verschieden ist. Es besteht im übrigen nicht die geringste Schwierig-

Tabelle 2. Theoretische und empirische Sublimationswärmen.

	$\varphi$ (0° abs.)	$\alpha \cdot 10^{24}$	$M$	$J$ in kcal/Mol	Theor. Subli- mations- wärme in kcal/Mol	Gemess. Subli- mations- wärme auf 0° extrapol.	Bemerkungen
Ne	1.46	0.39	20.2	(491) 592	(0.40) 0.47	0.59	
N <sub>2</sub>	1.03	1.74	28.02	391 396	1.61) 1.64	1.86	
O <sub>2</sub>	1.43	1.57	32.00	299) 339	(1.48) 1.69	1.89 2.06	Obere Modifikation Untere "
A	1.70	1.63	39.88	(354) 402	(1.83) 2.08	2.03	
CO	1.05 <sup>4)</sup>	1.99	28.00	(329)	(1.86)	2.09	$\mu = 0.12 \cdot 10^{-18}$
CH <sub>4</sub>	0.53 <sup>5)</sup>	2.58	16.03	(334) 326	2.47) 2.42	2.70	
NO	1.58	1.76	30.01	(235) 332	2.04) 2.89	4.29	Polymerisation
HCl	1.56	2.63	36.47	(315)	(4.04)	5.05	$\mu = 1.03 \cdot 10^{-18}$
HBr	2.73	3.58	80.93	(306)	(4.53)	5.52	$\mu = 0.78 \cdot 10^{-18}$
HJ	3.51	5.40	127.93	(292)	(6.50)	6.21	$\mu = 0.38 \cdot 10^{-18}$
Cl <sub>2</sub>	2.0	4.60	70.92	(419)	7.18	7.43	

<sup>1)</sup> Bei der Diskussion des empirischen Materials haben mich Herr Prof. SIMON sowie Fräulein ZARNIKO in liebenswürdiger Weise unterstützt; ich möchte beiden hierfür auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen. <sup>2)</sup> F. SIMON und CL. V. SIMON, Z. Physik **21**, 168. 1924. **25**, 160. 1924. <sup>3)</sup> L. VEGARD, Z. Physik **58**, 497. 1929. **61**, 185. 1930.

<sup>4)</sup> L. VEGARD, Z. Physik **61**, 185. 1930. Die Messungen beziehen sich auf etwa 20° abs. Die Moleküle sind in der betreffenden Modifikation rotationslos. <sup>5)</sup> W. HEUSE, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 271. 1930.



keit, falls man sich für andere Gittertypen interessieren sollte, die betreffenden, sehr schnell konvergierenden Gittersummen ebenfalls auszuwerten. Die Dichten sind auf den absoluten Nullpunkt so extrapoliert, als hätten die Substanzen keinen Umwandlungspunkt. Im allgemeinen ist der Unterschied, der durch die verschiedenen Modifikationen bedingt wird, sehr gering (ausser bei  $O_2$ ).

Natürlich sind die Angaben der Tabelle nur als ein erster roher Überblick zu werten, jedenfalls sieht man, dass die von uns in den Vordergrund gestellten Kräfte für die Grössenordnung der Gitterenergie dieser Molekülgitter ausschlaggebend sind, und dass sie insbesondere auch den Gang derselben innerhalb der gesamten Reihe ausnahmslos richtig wiedergeben, dass also z. B. das *HJ*-Gitter wesentlich auf Grund derselben Kräfte zusammengehalten wird wie das Argongitter. An den Stellen, welche grössere Abweichungen zeigen, hat man auch theoretisch Abweichungen nach unten zu erwarten, da dort noch andere Kräfte zu berücksichtigen sind: bei *HCl* und *HBr* sind die Dipole nicht völlig unwirksam, wenn auch nicht für den Gang der Sublimationswärme in erster Linie wie nach den bisherigen Vorstellungen massgebend. Bei *NO* ist eine starke Neigung zu Polymerisation im flüssigen Zustand bekannt, was sich auch z. B. in einem anomal grossen Wert der TROUTONschen Konstanten von *NO* äussert. Im ganzen erscheinen die theoretischen Zahlen sämtlich etwas zu klein, was insofern auffallend ist, wenn man sich vergegenwärtigt, dass die von uns vernachlässigten Abstossungskräfte die theoretischen Werte noch weiter verkleinern würden. Andererseits aber werden bei kristallisiertem  $N_2$ , *CO* usw., bei denen feste Orientierungen der Moleküle röntgenographisch festgestellt sind, die Richtkräfte nicht völlig zu vernachlässigen sein, und schliesslich ist auf so kurze Distanzen eine Idealisierung der Moleküle einfach als feste Kraftzentren, d. h. die Vernachlässigung der höheren Näherungen, gewiss nicht mehr in Strenge zulässig.

Eine wirkliche Beherrschung aller dieser Nebenumstände wird man kaum je erhoffen können. Man wird daher auch an die Genauigkeit numerischer Bestimmungen hier bescheidenere Ansprüche stellen müssen. Aber soviel dürfte wohl zumindest aus unserer Betrachtung hervorgehen, dass, wenn man sich in grossen Zügen überhaupt ein Bild von den hier waltenden verwickelten Kraftwirkungen machen will, in erster Reihe an die hier in den Vordergrund gestellten besonders einfachen Attraktionskräfte zu denken ist. Natürlich je grösser und

verwickelter ein Molekül aufgebaut ist, desto mehr werden die Orientierungskräfte, welche durch die reine Platzfrage der Lagerung bedingt sind, massgebend, und man wird bei diesen Molekülen ohne Berücksichtigung weiterer Details zu keinem Verständnis der Kraftwirkungen gelangen können. Schon bei dem verhältnismässig langgestreckten  $\text{CO}_2$ -Molekül macht sich dieser Umstand deutlich bemerkbar.

Vergleicht man den Ausdruck (26) für die Sublimationswärme mit dem loc. cit. angegebenen (16) für das VAN DER WAALSSche  $a$ , bzw. mit der aus diesem  $a$  zusammen mit dem VAN DER WAALSSchen  $b$  sich ergebenden kritischen Temperatur  $T_k$ , so erhält man:

$$\frac{\Phi}{T_k} = \text{const},$$

die bekannte PICTET-TROUTONSche Regel. Allerdings steht der Bestimmung der Konstanten der rechten Seite die Unsicherheit im Wege, dass das VAN DER WAALSSche  $b$  durch denjenigen Molekülabstand charakterisiert ist, bei welchem das Wechselwirkungspotential verschwindet, dagegen ist für die Gitterenergie der etwas grössere Abstand des Potentialminimums massgebend. Nimmt man letzteren Abstand um etwa 21—24 % grösser als den ersteren an<sup>1)</sup>, so bekommt man genau den empirischen Wert 13—15. Hierbei ist zu beachten, dass  $\Phi$  nicht die Verdampfungswärme, sondern die Sublimationswärme am absoluten Nullpunkt,  $T_k$  die kritische, nicht die Siedetemperatur bedeutet. Da der Wert der theoretischen Konstanten mit der sechsten Potenz des angenommenen Abstands also sehr stark variiert, ist auf die numerische Bestimmung der TROUTONSchen Zahl kein so besonderes Gewicht zu legen.

### § 5. Anwendung auf die Gasadsorption<sup>2)</sup>.

Es ist schon immer die Vermutung ausgesprochen worden, dass die Oberflächenkräfte, welche bei den Erscheinungen der Adsorption wirksam sind, mit den VAN DER WAALSSchen Kräften identisch sein könnten<sup>3)</sup>. Nach dem eingangs Gesagten ist es verständlich, dass, solange man sich auf elektrostatische Wirkungen beschränkte<sup>4)</sup>, dieser Zusammenhang keine befriedigende theoretische Erklärung finden

<sup>1)</sup> Vgl. W. H. KEESOM and H. H. MOOY, *Nature* **126**, 243. 1930. <sup>2)</sup> Siehe hierzu auch eine in den *Naturw.* im Druck befindliche Note von M. POLANYI und dem Verfasser über diesen Gegenstand. <sup>3)</sup> S. ARRHENIUS, *Medd. Nobelinst.* **2**, Nr. 7. 1911. A. EUCKEN, *Z. Elektrochem.* **28**, 6. 1922 u. a. <sup>4)</sup> P. DEBYE, *Physica* **1**, 362. 1921. R. LORENZ und A. LANDÉ, *Z. anorg. Ch.* **125**, 47. 1922.

konnte, da bei einer Überlagerung von elektrostatischen Kräften der einzelnen Moleküle einer adsorbierenden Wand eine weitgehende Kompensation der Wirkungen nach aussen unvermeidlich ist. Wenn trotzdem z. B. E. HÜCKEL in seinem Buche über Adsorption und Kapillarkondensation<sup>1)</sup> für die elektrostatische Deutung der Adsorptionskräfte eintritt und für verschiedene Modelle der Wand und des Adsorbats scheinbar richtige Grössenordnungen gewinnt, so vermochte er das nur, indem er Distanzen des Adsorbats von den Wandatomen zugrunde legt, welche kleiner sind als der Abstand der Atome im Innern der Wand; demzufolge kommt ihm der Umstand zugute, dass, auf so kleine Abstände extrapoliert, Quadrupolkräfte grössere Beiträge liefern als Dipolkräfte, was ein Kriterium dafür ist, dass der Kompetenzbereich der Dipol- und Quadrupolvorstellung bereits überschritten ist.

In vielen Fällen werden zweifellos Ladungen, Dipole, freie homöopolare Valenzen sich auch an Wandflächen ganz erheblich bemerkbar machen. Diese Wirkungen, für welche charakteristischerweise sogar das Vorzeichen der Kräfte von Stelle zu Stelle über Strecken von molekularen Dimensionen wechselt, und welche daher die Beweglichkeit des Adsorbats entlang der Wand weitgehend unterbinden, sind eigentlich mehr schon als chemische polare oder homöopolare Bindungen anzusprechen. Der typische Fall der Adsorption scheint sich indes hiervon sehr markant dadurch abzuheben, dass das Adsorbat auch in der Schicht eine erhebliche Beweglichkeit entlang der Wand besitzt<sup>2)</sup> und gleichsam dort noch als VAN DER WAALSSches Gas anzusehen ist.

Ich gebe hier eine Zusammenstellung<sup>3)</sup> derjenigen Merkmale wieder, welche vom phänomenologischen Gesichtspunkt aus für den Idealfall reiner Adsorption als wesentlich angesehen wurden — es ist selbstverständlich, dass eine derartige Idealisierung der Verhältnisse stets nur eine Annäherung an die Wirklichkeit beabsichtigt —:

1. Die Adsorptionskräfte sind unabhängig von der Temperatur.
2. Die Adsorptionskraft, die auf ein adsorbiertes Molekül in einem bestimmten Punkt wirkt, ist unabhängig davon, ob der Nachbarbereich durch irgendwelche adsorbierte Moleküle erfüllt ist oder nicht.
3. Die Adsorptionskräfte lassen die inneren Kräfte, die zwischen den adsorbierten Molekülen wirken, unbeeinflusst; daher bleibt die-

<sup>1)</sup> Leipzig 1928. Insbesondere S. 126.    <sup>2)</sup> Vgl. das bekannte Experiment von M. VOLMER und G. ADHIKARI (Z. physikal. Ch. **119**, 46. 1926).    <sup>3)</sup> M. POLANYI, Z. Elektrochem. **35**, 432. 1929.

selbe Zustandsgleichung, die der adsorbierte Stoff im gewöhnlichen Zustand befolgt, auch auf die adsorbierte Schicht anwendbar.

Für diese Vorstellung<sup>1)</sup>, welche vom Gesichtspunkt der elektrostatischen Theorie nicht ohne weiteres zu rechtfertigen war und daher wiederholt angefochten wurde, bieten die hier besprochenen Molekularkräfte die gegebene Erklärung. Wenn auch diese Kräfte, entsprechend dem Gitteraufbau des Adsorbens, entlang der Wand nicht exakt konstant sein werden, so werden sie doch innerhalb verhältnismässig enger Grenzen schwanken und jedenfalls nicht stellenweise ihr Vorzeichen ändern. Hierdurch erst wird überhaupt die Möglichkeit gewonnen, das adsorbierte Gas auch innerhalb der Schicht einigermassen noch als ein Gas zu betrachten, ihm eine gewisse Beweglichkeit und freie Weglänge dortselbst zuzusprechen. Ausserdem dürfen wir nach dem früher bewiesenen Superpositionsprinzip der Molekularkräfte annehmen, dass die Kräfte, welche zwischen zwei adsorbierten Molekülen herrschen, durch das Adsorbens relativ wenig modifiziert werden, so dass man in erster Näherung mit den VAN DER WAALSSchen Kräften des freien Gases auch in der adsorbierten Schicht operieren kann. Schliesslich enthalten unsere Molekularkräfte zumindest einen erheblichen, von der Temperatur unabhängigen Bestandteil, da ihr Mittelwert über alle Orientierungen durchaus nicht verschwindet. Im allgemeinen sind die Kräfte von der Orientierung der Moleküle und somit auch von der Temperatur praktisch ganz unabhängig.

Sei das etwa auf Grund von (21) berechnete Attraktionspotential  $\varphi$  eines durch  $i$  bezeichneten Atoms bzw. Moleküls des Adsorbens mit einem Molekül des Adsorbats im Abstand  $R_i$ ,

$$\varphi = - \frac{C}{R_i^6}.$$

Es berechnet sich dann hieraus das Potential des Moleküls gegenüber einer ganzen Wand im Abstand  $d$  besonders einfach, wenn man beachtet, dass im allgemeinen die Distanzen der Wandatome voneinander kleiner sein werden als der Abstand, auf welchen sich das adsorbierte Molekül den Wandatomen nähern kann, so dass man die Summation über die Atome der Wand durch eine Integration ersetzen darf. Die Kräfte zeigen in diesen Distanzen keine erheblichen Schwan-

<sup>1)</sup> Sie wurden vor allem entwickelt durch A. EUCKEN (Verh. Dtsch. physikal. Ges. 16, 345. 1914), M. POLANYI (Verh. Dtsch. physikal. Ges. 16, 1012. 1914. 18, 55. 1916), Festschr. d. Kais. Wilh. Ges. 1921, 171.



kungen mehr, welche die Gitterstruktur der Wand widerspiegeln. Man erhält so für eine unendlich ausgedehnte Wand als Adsorptionspotential:

$$\Phi_{\text{ads}} = \iiint \frac{C}{R^6} \cdot N dv = \frac{N\pi C}{6} \cdot \frac{1}{d^3}. \quad (28)$$

Hierbei ist  $N$  die Anzahl der Atome der Wand pro Kubikzentimeter. Der Exponent des Potentials ist naturgemäss bei der Integration über die drei Dimensionen der Wand um 3 vermindert, dafür ist die Wirkung proportional der Dichte der Atome des Adsorbens. Die Formel ist ihrer Ableitung nach selbstverständlich nur sinnvoll anzuwenden für  $d > \frac{1}{\sqrt[3]{N}}$ , was gewöhnlich der Fall sein dürfte. Die

Kräfte nehmen relativ langsam mit dem Abstand von der Wand ab, unvergleichlich viel langsamer als die Kräfte der meist diskutierten elektrostatischen Modelle. Führen wir für  $C$  den speziellen Wert von (21) ein, so erhält man für das Adsorptionspotential:

$$\Phi_{\text{ads}} = \frac{N\pi \alpha \alpha'}{4} \frac{JJ'}{d^3 J + J'}. \quad (29)$$

Hier mögen sich die gestrichenen Grössen jeweils auf die Adsorbentien beziehen.

Es ist gegenwärtig kaum möglich, Formel (29) auszuwerten, weil die erforderlichen experimentellen Daten fehlen. Es fehlt insbesondere die Kenntnis der charakteristischen Energien  $J'$  für die Adsorbentien. Vermutlich werden hier häufig auch die ultraroten Eigenschwingungen eine erhebliche Rolle spielen, so dass man die genauere Formel (19) anwenden sollte. Viele der Adsorbentien sind Leiter; dort versagt das Bild zunächst überhaupt, welches wir uns hier gemacht haben, obwohl es keine Schwierigkeit hätte, in ähnlicher Weise auch die kurzperiodischen Störungen der Elektronenbewegungen im Metall zu studieren.

Um wenigstens einen Einblick in die Grössenverhältnisse zu geben, berechnen wir folgendes Modell, welches vielleicht nicht nur fiktiven Wert hat: Als Polarisierbarkeit  $\alpha'$  des Adsorbens nehmen wir den Wert, der sich aus der Atomrefraktion von Kohlenstoff ergibt,  $\alpha' = 0.87 \cdot 10^{-24}$ , als Dichte die des Graphits 2.23, also  $N = 0.113 \cdot 10^{24}$ . Für  $J'$  wählen wir den Wert 259 kcal, welcher der Ionisierungs- spannung 11,2 Volt<sup>1)</sup> von  $C$  entspricht. Dann erhält man für das Adsorptionspotential eines Gases von der Polarisierbarkeit  $\alpha$  und der charakteristischen Energie  $J$  im Abstand  $d$ :

<sup>1)</sup> J. J. HOFFFIELD, Physic. Rev. 35, 1586. 1930.



$$\begin{aligned}\Phi_{\text{ads}} &= \frac{0.113 \pi}{4} \cdot 0.87 \cdot 259 \cdot \frac{J\alpha}{d^3(259 + J)} \text{ kcal pro Mol} \\ &= 200 \frac{J\alpha}{d^3(259 + J)} \text{ kcal pro Mol.}\end{aligned}$$

Die Minimaldistanz  $d$  zerlegen wir in

$$d = \frac{d_1}{2} + \frac{d_2}{2},$$

wobei  $\frac{d_1}{2} = 1.67 \text{ \AA}$  den halben Abstand der Schichten des Graphitgitters bedeutet. Wir werden annehmen, dass für Moleküle, welche mit den Kohleatomen nicht chemisch reagieren, derjenige Atomradius des Kohlenstoffs massgebend ist, welcher die relativ grossen Abstände dieser offenbar nicht durch chemische Valenzen zusammengehaltenen Schichten reguliert. Vermutlich sind die Kräfte, welche die Schichten eines Schichtengitters aufeinander ausüben, mit den hier besprochenen identisch; es bedürfte dies allerdings noch des genaueren Nachweises.  $d_2$  ist der aus dem VAN DER WAALSSchen  $b$  entnommene Molekülradius des adsorbierten Gases. Rechnen wir weiterhin überall 40% auf Konto der Abstossungskraft (natürlich ganz willkürlich), was einem Abstossungsexponenten  $n=10.5$  entspräche, so erhält man:

Tabelle 3. Adsorptionswärmen.

	$\alpha \cdot 10^{24}$	$d^3 \cdot 10^{24}$	$J$ in kcal/Mol	$\Phi_{\text{ads}}(\text{theor.})$ in kcal/Mol	$\Phi_{\text{ads}}(\text{exper.})$ in kcal/Mol
He	0.20	27	589	0.62	0.615
N <sub>2</sub>	1.74	34.3	396	3.7	3.23
A	1.63	30.9	402	3.8	3.59
CO	1.99	33.4	(329)	(4.0)	4.08
CH <sub>4</sub>	2.58	35.6	326	4.9	4.87
CO <sub>2</sub>	2.65	38.8	394	5.0	5.56

Als Auswahl dienten alle die Substanzen, welche bei HÜCKEL<sup>1)</sup> zusammengestellt sind, soweit Daten auch für die theoretische Behandlung vorlagen. Die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Zahlen ist so weitgehend, dass wir vielmehr davor warnen möchten, zuviel aus ihr entnehmen zu wollen. Die zugrunde gelegten Vereinfachungen sind doch sehr weitgehend, wenn wir auch hier einem Einfluss der Abstossungskräfte wenigstens provisorisch Rechnung getragen haben, so dass die grössenordnungsmässige Übereinstimmung der Daten wirklich als Bestätigung zu werten ist. Vor allem sind die

<sup>1)</sup> E. HÜCKEL, loc. cit. S. 66.

experimentellen Daten selbst sehr unsicher zu interpretieren: Der Wert der Adsorptionsenergie ist von der Konzentration des adsorbierten Gases abhängig, und es ist nicht leicht zu entscheiden, ob bei geringen Konzentrationen nicht zu hohe Werte abgelesen werden, indem sich das Gas zunächst in Spalte und Risse der Wand ablagert, in welchen naturgemäss ein höheres Potential herrscht als an einer ebenen Oberfläche. Andererseits erscheint bei höheren Konzentrationen das Adsorptionspotential infolge gegenseitiger Raumversperrung der Gasmoleküle im allgemeinen herabgesetzt. Ausserdem hätte man die Adsorptionsenergie am absoluten Nullpunkt zum Vergleich heranzuziehen. Nicht die geringste Unsicherheit aber dürfte darin zu sehen sein, dass sich die Messungen auf Holzkohle, nicht auf Graphit beziehen. All dies musste hier unberücksichtigt bleiben. Dass trotzdem die theoretischen Werte so genau stimmen, ist als Zufall zu betrachten.

Bei der ausserordentlichen Verwickeltheit der Sachlage scheint mir die Aufgabe der Theorie nicht so sehr zu sein, numerische Präzisionsbestimmungen zu liefern, welche sich nur ganz unsicher mit experimentellen Daten wirklich konfrontieren lassen, als vielmehr zunächst den Nachweis zu erbringen, dass die bereits hier vorliegenden, mehr phänomenologisch orientierten theoretischen Vorstellungen, welche unseren sonstigen atomphysikalischen Kenntnissen lange gänzlich zu widersprechen schienen, tatsächlich in weitem Umfange heute gerechtfertigt erscheinen.

Ähnlich wie bei der PICTET-TROUTONschen Regel können wir auch hier eine entsprechende Relation:

$$\frac{\Phi_{\text{ads}}}{VT_k} = \text{const}$$

herleiten, wenigstens wenn wir zur Vereinfachung annehmen, dass der Wert von  $\Phi_{\text{ads}}$  wesentlich bereits durch seine Abhängigkeit von  $\alpha$  bestimmt wird (vgl. Tabelle 3), was darauf hinausläuft, dass man von den in § 3 besprochenen Abweichungen von der Mischungsrelation absehen darf. Wir wollen hier auf weitere Einzelheiten verzichten; denn gerade an Hand dieser Beziehung ist seinerzeit von EUCKEN auf den Zusammenhang zwischen VAN DER WAALSSchen und Adsorptionskräften bereits hingewiesen worden, so dass wir dem gegenüber nichts prinzipiell Neues hier hinzufügen könnten. Abgesehen davon aber möchten wir dieser Relation in erhöhtem Mass nur eine ganz heuristische Bedeutung beimessen, da sie, wie gesagt, überhaupt nur auf Grund einer durchaus nicht immer unwesentlichen Vernachlässigung abzuleiten ist.

# § 6. Moleküle, die durch van der Waal Kräfte gebunden sind.

In letzter Zeit sind mehrfach Bänder untersucht worden, deren Träger ausserordentlich locker gebundene Moleküle sind und welche man, da es sich meist um Verbindungen mit chemisch trägen Stoffen, insbesondere Edelgasen handelt, gewöhnlich durch van der Waalssche Kräfte zusammengehalten denkt. Wir sind imstande, diese Interpretation quantitativ zu belegen, indem wir die Dissoziationsenergien jener Moleküle berechnen. Es handelt sich um die Moleküle  $Hg_2$ ,  $HgKr$ ,  $HgA$ .

Für  $Hg$  liegt eine detaillierte Dispersionsformel<sup>1)</sup> vor, so dass wir die genauere Formel (19) verwenden können, was für uns von grossem Werte ist, da gerade das  $Hg$ -Spektrum infolge seiner grossen Ausdehnung die Anwendung der einfachen Formel (6) nicht mehr gestattet. Es werden folgende beiden Reihen von  $f$ -Werten angegeben<sup>1)</sup>, welche sich gleich gut zur Darstellung der Dispersion von  $Hg$  eignen; wir verwenden im folgenden die zweite Reihe; die andere ergäbe etwa 5% kleinere Energiebeträge.

Tabelle 4.

$\lambda$ (Å)	$E_k - E_0$ (Volt)	$f_{k0}$ (I)	$f_{k0}$ (II)
2537	4.88	0.0255	0.0255
1850	6.67	0.713	0.956
1403	8.79	2.266	
1190	10.38		2.590

Mit diesen Werten erhält man aus (19):

$$\begin{aligned}
 \varepsilon &= - \frac{17600 \cdot 10^{-48}}{R^3} \sum_{kk'} \frac{f_{0k} f_{0k'}}{(E_k - E_0)(E_{k'} - E_0)(E_k + E_{k'} - 2E_0)} \text{ Volt} \\
 &= - \frac{17600}{R^3 10^{48}} \left[ \frac{2 \cdot 59^2}{2 \cdot 10 \cdot 38^3} + \frac{2 \cdot 2 \cdot 59 \cdot 0 \cdot 956}{10 \cdot 38 \cdot 6 \cdot 67 \cdot 17 \cdot 05} + \frac{0 \cdot 956^2}{2 \cdot 6 \cdot 67^3} \right. \\
 &\quad \left. + \frac{2 \cdot 2 \cdot 59 \cdot 0 \cdot 0255}{10 \cdot 38 \cdot 4 \cdot 88 \cdot 15 \cdot 26} + \frac{0 \cdot 0255^2}{2 \cdot 4 \cdot 88^3} + \frac{2 \cdot 0 \cdot 956 \cdot 0 \cdot 0255}{4 \cdot 88 \cdot 6 \cdot 67 \cdot 11 \cdot 55} \right] \\
 &= - \frac{17600}{R^3 10^{48}} \cdot (0 \cdot 00300 + 0 \cdot 00420 + 0 \cdot 00155 + 0 \cdot 00017 + 0 \cdot 000003 \\
 &\quad + 0 \cdot 00013) \\
 &= - \frac{159}{R^3 10^{48}} \text{ Volt.}
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> G. WOLFSOHN, Z. Physik **63**, 634. 1930.

Mit  $R = 3.5 \text{ \AA}$  (gaskinetischer Durchmesser des  $Hg$ -Atoms) erhält man 0.086 Volt für die Dissoziationsenergie, wenn man die Abstosungskräfte plötzlich einsetzen lässt.

Bei der Berechnung der Dissoziationsenergien von  $HgA$  und  $HgKr$  fehlen uns für Argon und Krypton Dispersionsformeln von gleicher Genauigkeit. Wir stützen uns hier wieder auf die von HERZFELD und WOLF (loc. cit.) angegebenen eingliedrigen Dispersionsformeln, deren Schwerpunkt im Kontinuum kurz hinter der Seriengrenze liegt. Die betreffende Energiedifferenz in Volt heisse  $\Delta F$ , ihr  $f$ -Wert heisse  $g$ ,  $\alpha$  sei die statische Polarisierbarkeit, für  $Hg$  bedienen wir uns wieder derselben  $f$ -Werte wie oben und benutzen zweckmässig eine aus (19) und (21) gemischte Formel:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= -\frac{1}{R^3} \frac{3}{2} \frac{m^2}{n^2} \left( \frac{he}{2\pi} \right)^4 \frac{g}{\Delta F} \sum_k \frac{f_{0k}}{(E_k - E_0)(\Delta F + E_k - E_0)} \\ &= -\frac{1}{R^6} \frac{3}{2} \frac{m^2}{n^2} \left( \frac{he}{2\pi} \right)^2 \alpha \Delta F \sum_k \frac{f_{0k}}{(E_k - E_0)(\Delta F + E_k - E_0)} \\ &= -\frac{164}{R^6 10^{24}} \alpha \Delta F \sum_k \frac{f_{0k}}{(E_k - E_0)(\Delta F + E_k - \bar{E}_0)} \text{ Volt.}\end{aligned}$$

Mit  $\alpha = 1.63 \cdot 10^{-24}$ ,  $\Delta F = 17.5$  Volt und Atomradius  $1.47 \text{ \AA}$  für Argon erhält man für den Beitrag der Attraktionskräfte zur Dissoziationsenergie:

$$\begin{aligned}D_{HgA} &= \frac{164}{3.22^6} \cdot 1.63 \cdot 17.5 \left[ \frac{0.0255}{4.88 \cdot 22.4} + \frac{0.956}{6.67 \cdot 24.2} + \frac{2.59}{10.38 \cdot 27.9} \right] \\ &= 0.063 \text{ Volt.}\end{aligned}$$

Genau entsprechend berechnet sich mit  $\alpha = 2.46 \cdot 10^{-24}$ ,  $\Delta F = 14.7$  Volt, und Atomradius  $1.21 \text{ \AA}$  für Krypton die Dissoziationsenergie von  $HgKr$  zu 0.075 Volt.

Wir stellen die berechneten Dissoziationsenergien den experimentell gefundenen gegenüber:

Tabelle 5.

	$D$ (theor.) in Volt	$D$ (exper.)
$Hg_2$ . . . . .	0.086	$0.06 \pm 0.01^1)$
$HgKr$ . . . . .	0.075	0.035 <sup>2)</sup>
$HgA$ . . . . .	0.063	0.025 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> J. FRANCK und W. GROTIAN, Z. Physik 4, 88. 1921; E. KOERNICKE, Z. Physik 33, 219. 1925. H. KUHN, Z. Physik 63, 458. 1930. <sup>2)</sup> O. OLDENBERG, Z. Physik 55, 1. 1929.

Die Übereinstimmung würde noch erheblich verbessert, wenn die Abstossungskräfte in Rechnung gesetzt werden könnten; wahrscheinlich sind auch die angenommenen Atomdistanzen etwas zu gewählt. Es lohnt wohl nicht, darauf weiter einzugehen.

### § 7. Gültigkeitsgrenzen.

Schliesslich wäre noch darauf aufmerksam zu machen, dass die Attraktionsformeln (6) und (19) nicht gänzlich genau anzuwenden sind. Man könnte z. B. sonst zu dem Glaubenssatz kommen, dass die chemische Bindung von  $H_2$  als VAN DER WAALS-Bindung zu betrachten sei, denn aus  $\alpha = 0.66 \cdot 10^{-24}$ ,  $h\nu = 13.6$  eV,  $R_0 = 0.75 \text{ \AA}$  berechnet man:

$$\epsilon = \frac{3}{4} \cdot \frac{0.66^2 \cdot 13.5}{0.75^6} = 24.6 \text{ Vo}$$

Das wäre sogar etwa das Sechsfache der Ionisierungsenergie von  $H_2$ . Wir haben bereits darauf hingewiesen, dass die Theorie mit einer Polarisierbarkeit  $\alpha$  nur Sinn hat auf Abständen, für welche  $R^3 \gg \alpha$  ist. Hier aber ist  $R^3 = 0.64 \alpha$ . Nähern sich zwei Systeme über die genannte Grenzdistanz, so erfahren sie eine oder weniger plötzlich eine sehr tiefgehende innere Umlagerung ihrer Elektronenbahnen, sie zerreißen sich gegenseitig durch Polarisation. Dies wird durch unsere Näherungsformeln nicht mehr ergriffen. Bereits vor längerer Zeit hat HERZFELD<sup>1)</sup> darauf aufmerksam gemacht, dass im festen Körper durch diese Grenzdistanz der metallische gegenüber dem nichtmetallischen Zustand abgegrenzt ist. Das begrenzt somit auch das Anwendungsgebiet der hier geschilderten Theorie. Im Falle des chemisch gebundenen  $H_2$  sind die Atome so eng miteinander verschmolzen, dass sich ihre durch  $\alpha$  charakterisierten „natürlichen“ Volumina sozusagen gegenseitig durchdringen. Wir stellen zur Kontrolle der von uns hier gegebenen Anwendungen die Quotienten  $\frac{\alpha}{R_0^3}$  zusammen:

Tabelle 6.

	HCl	HBr	HJ	A	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	NO	Hg	H
$\frac{\alpha}{R_0^3}$	0.047	0.051	0.065	0.032	0.027	0.030	0.061	0.024	0.046	0.039	0.035	0.13	1.56

1) K. F. HERZFELD, Physic. Rev. 29, 701. 1927.



Man sieht, dass unsere Betrachtungen sich durchweg in den gesteckten Grenzen bewegen;  $\frac{\alpha}{R^3}$ , der Störungsparameter unserer Entwicklungen, ist tatsächlich jeweils eine gegen 1 kleine Grösse.  $Hg$  dürfte mit  $\frac{\alpha}{R^3} = 0.13$  bereits sehr nahe an der Grenze der Zulässigkeit liegen. Die oben berechneten Attraktionskräfte, welche zwar für  $Hg_2$ ,  $Hg_4$ ,  $HgKr$  in der richtigen Grössenordnung gefunden wurden, reichen bemerkenswerterweise nicht entfernt aus, um die kritischen Daten von  $Hg$  zu bestimmen. Dies dürfte offenbar mit der Tatsache der Leitfähigkeit von  $Hg$  unmittelbar zusammenhängen, welche anzeigt, dass die erwähnte Umlagerung des Elektronenaufbaues, wenn auch noch nicht in der  $Hg_2$ -Molekel, so jedenfalls bereits im flüssigen Quecksilber vollzogen ist.

Eine andere Begrenzung unserer Betrachtung ergibt sich aus der Notwendigkeit, bei komplizierter gebauten Molekülen (Kohlenstoffketten usw.) auf die unterschiedliche Attraktionsfähigkeit der einzelnen Molekülbezirke Rücksicht zu nehmen. Es ist klar, dass höchstens bei so einfachen Molekülen wie die, mit denen wir uns hier befasst haben, die Vorstellung blosser Kraftzentren der Wirklichkeit halbwegs nahe kommen kann. Wir haben ausserdem uns in dieser Arbeit auf eine Berücksichtigung allein der kurzperiodischen Glieder der Wechselwirkung beschränken können. Bei stärkeren Dipolsubstanzen, insbesondere bei solchen von relativ kleiner Polarisierbarkeit ( $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $NaCl$  usw.), sowie bei räumlich ausgedehnteren Molekülen liefern natürlich daneben auch die langsam periodischen (Rotations-) Glieder, bzw. die aus diesen bei Verwandlung der Rotation in Libration hervorgehenden statischen Glieder einen erheblichen Beitrag, und zwar einen temperaturabhängigen Beitrag, der keineswegs mehr zu ignorieren ist; er entspricht durchaus den bekannten statischen Wirkungen jener Ladungsverteilungen, im wesentlichen dem sogen. KEESOMSKEN Richteffekt (vgl. § 2 unter „zweitens“). Aber auf derartige Details möchte ich hier verzichten näher einzugehen.

Berlin, Institut für theoretische Physik der Universität.

10. November 1930.

---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.

## Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Sauerstofffreie Gase.

Von

Max Bodenstein und Walter Unger.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 30.)

Bei Versuchen mit sauerstofffreiem Chlorknallgas erfolgte der Kettenabbruch durch eine Reaktion, die proportional der Konzentration der Chloratome verlief; die ursprüngliche Annahme, dass dies Diffusion an die Wand und Rekombination dort sei, erwies sich als unhaltbar. Es war Umsetzung mit einer Verunreinigung, einem mässig flüchtigen Siliciumchlorid, das zunächst durch Reaktion der Chloratome mit der Quarzglaswand gebildet war. In ganz schwach sauerstoffhaltigen Gasen trat neben diesem Kettenabbruch der bekannte durch Umsatz des Sauerstoffs mit den Atomen des Wasserstoffs und in untergeordnetem Mass mit denen des Chlors auf. Reaktion der Chloratome mit derartigen gasförmigen Verunreinigungen macht einzelne Widersprüche in vorhandenen Arbeiten verständlich.

Die photochemische Kinetik des Chlorknallgases ist ein unerschöpfliches Thema; trotz aller aufgewandten Mühe ist sie von einigermaßen vollständiger Klarstellung noch weit entfernt. Auch die im folgenden zu beschreibenden Versuche führen noch längst nicht zu einer solchen, doch bringen sie, wie wir glauben, gewisse Fortschritte.

Die letzten Arbeiten aus unserem Institut sind die von THON<sup>1)</sup> und CREMER<sup>2)</sup>. Auf die Ergebnisse der letzteren wollen wir weiter unten eingehen; die des ersteren waren die folgenden: Die Reaktion vollzieht sich in Gasen, die kleine bis gut messbare Mengen Sauerstoff enthalten, aber im übrigen so rein sind wie möglich, nach dem Gesetz

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot \frac{J_{\text{absorbiert}} \cdot [Cl_2] \cdot [H_2]}{[O_2] \cdot ([H_2] + 0.1[Cl_2])},$$

das die beiden ursprünglich von BODENSTEIN und DUX<sup>3)</sup> gegebenen Gleichungen zusammenfasste:

$$\text{für } [Cl_2] < \frac{1}{4}[H_2]: \frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot \frac{J_{\text{absorbiert}} \cdot [Cl_2]}{[O_2]}, \quad (I)$$

und für grössere Chlorkonzentrationen, die bei der Umsetzung praktisch nicht abnehmen:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot \frac{J_{\text{absorbiert}} \cdot [Cl_2] \cdot [H_2]}{(m + [H_2])}. \quad (II)$$

1) THON, Z. physikal. Ch. 124, 327. 1926.    2) CREMER, Z. physikal. Ch. 128, 285. 1927.    3) BODENSTEIN und DUX, Z. physikal. Ch. 85, 297. 1913.

THON hat sich in erster Linie bemüht, an seinen ausserordentlich exakten Versuchen die Brauchbarkeit dieser Gleichung nachzuweisen und hat ihre theoretische Bedeutung nur nebenher erörtert. Doch weist er darauf hin, dass diese im Grunde bereits von GÖHRING<sup>1)</sup> gegeben worden war bei seinem Versuch, alle denkbaren Reaktionsfolgen durchzudiskutieren, die sich aus der — heute sichergestellten — Voraussetzung einer primären Zerlegung der Chlormolekel in zwei Atome und der von NERNST<sup>2)</sup> vorgeschlagenen Atomkette ergeben können. Die Reaktionsfolge, die zu THONS Gleichung führt, ist:

1.  $Cl_2 + E = 2 Cl,$
2.  $Cl + H_2 = HCl + H,$
3.  $H + Cl_2 = HCl + Cl,$
4.  $H + O_2 = HO_2,$
5.  $Cl + O_2 = ClO_2.$

Sie führt in der üblichen Berechnung zu

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4k_3k_5 \cdot J \cdot [Cl_2] \cdot [H_2]}{(k_2k_4[H_2] + k_3k_5[Cl_2]) \cdot [O_2]}$$

mit THONS Ergebnissen identisch, wenn  $\frac{k_3 \cdot k_5}{k_2 \cdot k_4} = 0.1$  ist.

THON hat zeigen können, dass durch Einführung des Addenden  $0.1[Cl_2]$  in der Klammer des Nenners auch die Beobachtungen von Herrn und Frau CHAPMAN sich darstellen lassen, bis auf eine scheinbare Abweichung, deren wahrscheinliche Deutung aber auch gegeben werden konnte.

Aber trotzdem bleiben noch erhebliche Unklarheiten: Zunächst die, welche mit dem einfachen Schema der Atomketten unlösbar verknüpft ist, dass die Notwendigkeit der Anwesenheit von Wasserdampfspuren für flotte Umsetzung<sup>3)</sup> ungedeutet bleibt. Diese Frage soll in einer folgenden Abhandlung erörtert werden, bis dahin wollen wir das einfache Atomkettenschema für unsere Rechnungen verwenden mit dem Vorbehalt, dass die verwendeten Gleichungen teilweise Bruttogleichungen darstellen und die Wasserdampfkatalyse später eingefügt werden muss.

Eine zweite Schwierigkeit liegt in der Formulierung der die Ketten abbrechenden Reaktionen  $H + O_2 = HO_2$ ,  $Cl + O_2 = ClO_2$ , insbesondere in der Notwendigkeit, die durch diese Additionsvorgänge gebildeten

<sup>1)</sup> GÖHRING, Z. Elektrochem. 27, 516. 1921.

<sup>2)</sup> NERNST, Z. Elektrochem.

24, 335. 1918.

<sup>3)</sup> COEHN und JUNG, Z. physikal. Ch. 110, 105. 1927.

Molekeln irgendwie zu stabilisieren und in endgültige Stoffe umzuwandeln. Auch hier wollen wir die einfache Schreibweise und die Formulierung als bimolekulare Reaktion ohne Dreierstoss zunächst beibehalten und späterer Erörterung überlassen, wie diese etwa zu modifizieren sein wird.

Aber es gibt neben diesen beiden Schwierigkeiten, die zweifellos von allgemeiner Bedeutung sind für die chemische Kinetik, auch noch solche, die mehr ausschliesslich das Chlorknallgas angehen: Mit dem Schema von THON sind die Beobachtungen von CREMER an sehr sauerstoffreichen Gasen nicht ohne Zwang in Einklang zu bringen, und andererseits ist gezeigt worden, sowohl von CHAPMAN<sup>1)</sup> wie von TRIFONOFF<sup>2)</sup>, dass neben dem in der Gasmasse stattfindenden Kettenabbruch, mit dem die bisherigen Betrachtungen ausschliesslich operieren, auch ein solcher an der Wand statthalt, der bei engeren Gefässen und bei geringeren Drucken hervortritt.

Diese zweite Art des Kettenabbruches bildete den Ausgangspunkt dieser Arbeit. Natürlich liegt es, insbesondere im Zusammenhang mit unseren Beobachtungen am Phosgen<sup>3)</sup>, nahe, diesen Abbruch der Ketten einer Aufnahme der Atome von Chlor und vielleicht auch von Wasserstoff durch die Wand und einer dadurch bedingten Rekombination zuzuschreiben. Dann aber muss dieselbe nicht nur unter den obengenannten Bedingungen merklich werden, sondern auch dann, wenn Mangel an Sauerstoff den Abbruch in der Gasmasse herabdrückt. Da das Verhalten weitgehend sauerstofffreier Gase auch für sich interessant erschien, so haben wir uns schon seit einiger Zeit mit seinem Studium beschäftigt. Wir haben dazu zwei ganz verschiedene Methoden benutzt, über die im folgenden berichtet werden soll.

### Erste Versuchsgruppe.

Zunächst haben nacheinander die Herren GANGULI und HARRIS solche Messungen gemacht, die bei beiden aus äusseren Gründen vorzeitig abgebrochen werden mussten. Immerhin hat HARRIS darüber kurz berichten können<sup>4)</sup>. Wir haben sie dann wieder aufgenommen und wenigstens so weit gebracht, dass die Reaktion auch unter diesen Bedingungen im wesentlichen verständlich geworden ist, wenn auch in anderer Weise als erwartet war.

1) CHAPMAN, J. chem. Soc. London 1928, 1802. 2) TRIFONOFF, Z. physikal. Ch. (B) 3, 195. 1928. 3) BODENSTEIN, LENHER u. WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) 3, 459. 1928. 4) HARRIS, Pr. Nat. Acad. Washington 14, 110. 1928.



### Versuchsanordnung.

Die Herstellung eines Wasserstoffs, dessen Sauerstoffgehalt gegenüber dem eines guten Chlors verschwindend gering ist, macht keine Schwierigkeiten. Streichen über mässig erwärmten Palladiumasbest entfernt den Sauerstoff praktisch vollständig. Viel schwieriger ist es, das Chlor sauerstofffrei zu machen, und hier haben wir nacheinander verschiedene Wege benutzt. Zunächst haben wir Chlor in einer Spiralwaschflasche verflüssigt und dann bei  $-78^{\circ}$  wochenlang den gereinigten Wasserstoff durchperlen lassen. Mit der so entstandenen, ziemlich chlorarmen Gasmischung haben die genannten beiden Herren gearbeitet. Wir haben dann versucht, das Chlor im Reaktionsgefäss selbst von Sauerstoff zu befreien: es wurde aus einer Bombe bis zu 1 Atm. Druck eingelassen, dann in flüssiger Luft kondensiert und durch Abpumpen von flüchtigeren Beimengungen befreit. Danach wurde es wieder verflüchtigt, wieder kondensiert und wieder abgepumpt, und dieser Prozess wurde noch mehrmals wiederholt. Ein drittes Verfahren endlich benutzte einen Chlervorrat, der in der Apparatur verflüssigt worden war, nachdem er mehrfach im Vakuum von  $-78^{\circ}$  nach  $-183^{\circ}$  destilliert worden war, unter Verwerfung von Vor- und Nachlauf.

Das zweite Verfahren gab wenig befriedigende Ergebnisse; das letzte diente zu den Hauptversuchen. Das erste war wahrscheinlich das beste; es wurde aufgegeben, weil es uns doch notwendig erschien, den Wasserstoff durch Diffusion durch Palladium zu reinigen — was für die bei dem Verfahren nötigen Strömungsgeschwindigkeiten kaum ausführbar gewesen wäre — und weil ein Umbau des ganzen Apparats nötig geworden war. Der war durch das Problem der Ventile bedingt. Doch ehe diese Einzelheiten erörtert werden, sei kurz das Prinzip des Ganzen skizziert.

Es war das schon von DUX und THON benutzte: In ein Reaktionsgefäss von Quarzglas wurde Chlor und Wasserstoff je zu einem am Quarzmanometer abgelesenen Druck eingelassen. Dann wurde belichtet und danach Chlor und Chlorwasserstoff in flüssiger Luft ausgefroren. Der Druck des allein übrigbleibenden Wasserstoffs gab das Mass für den Umsatz.

Als Ventile hatte DUX zwei ganz aus Platin und Platiniridium gefertigte benutzt, die sich sehr bewährten. Sie waren aber nicht mehr verfügbar, und um ähnlich saubere Verschlüsse zu haben, haben wir dann U-förmige Kapillaren benutzt, in denen ein Stopfen festen Chlors

ausgefroren wurde. Die haben bei THON sehr gut gearbeitet. Als aber die Herren GANGULI und HARRIS sie verwandten, erwiesen sie sich gelegentlich als unzuverlässig und verursachten viel vergebliche Arbeit. Der Grund ist sicherlich der geringe Partialdruck des mit dem Wasserstoff verdampfenden Chlors. Die Schwierigkeit hätte sich vielleicht durch eine andere Form der Verschlüsse und eine andere Methodik beim Öffnen und Schliessen umgehen lassen, aber wir sind für die hier wiederzugebenden Versuche zu Platinventilen zurückgekehrt, von denen freilich nur zwei verwendet wurden, die unmittelbar das Re-

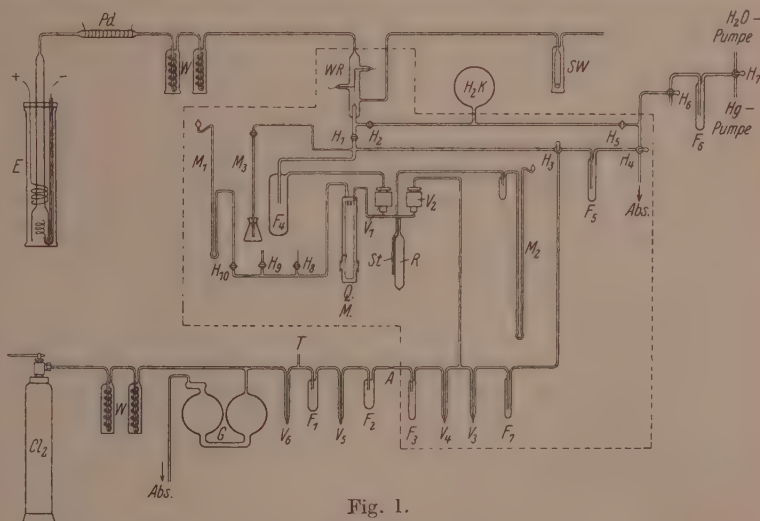


Fig. 1.

aktionsgefäß verschlossen, während zum Abschluss des Chlorvorrats gegen die Chlorleitung und der letzteren gegen die Pumpe wieder die Ausfrierventile dienen, die, hier mit unverdünntem Chlor betrieben, befriedigend arbeiteten.

So hat der endgültige Apparat die in Fig. 1 wiedergegebene Gestalt erhalten. Sie zeigt in der Mitte das Reaktionsgefäß *R*, mit dem Manometer *QM*, dem daneben befindlichen, mit Sauerstoff gefüllten Stock-Thermometer *St* und mit den beiden Platinventilen *V*<sub>1</sub> und *V*<sub>2</sub>. Unten befindet sich die Leitung für Chlor. Das wird in *W* gewaschen, in *G* gespeichert, beides über Schwefelsäure, dann durch die Ausfrierventile *V*<sub>6</sub> und *V*<sub>5</sub> und die Fallen *F*<sub>1</sub> und *F*<sub>2</sub> nach *F*<sub>3</sub> fraktioniert, nachdem vorher dies System 2 Wochen lang mit Chlor durchgespült war.

Dazu wurde jeweils die mittlere Fraktion unter Verschluss des rückwärtigen Ausfrierventils, unter ständigem Pumpen langsam von  $-78^\circ$  nach  $-183^\circ$  destilliert. Der Vorlauf ging in die Pumpenleitung, der Rückstand wurde nach Auftauen des rückwärtigen Ventils in den Gasometer zurückgeschickt. Abschmelzen bei  $A$  schloss endlich den gereinigten Vorrat in  $F_3$  ab. Verschliessen von  $V_4$  durch Kühlung

erlaubte dann das Reaktionsgefäß über  $V_2, V_3, F_7, H_3, F_6$  usw. auszupumpen, während Kühlen von  $V_3$  und Auftauen von  $V_4$  die Leitung  $V_2, V_4$  mit Chlor füllte, das dann in das Reaktionsgefäß eingelassen werden konnte.

Oben zeigt die Figur die Leitung für den Wasserstoff. Er umspült im „Wasserstoffrohr“  $WR$  die Palladiumkapillare, die, elektrisch erwärmt, ihn über die Fetthähne  $H_1$  und  $H_2$  in die natürlich vorher auf Hochvakuum gepumpte Wasserstoffkugel  $H_2K$  und die Falle  $F_4$  strömen lässt, während sein Druck am Quecksilbermanometer  $M_3$  abgelesen werden kann. Die Falle  $F_4$  fasst  $500\text{ cm}^3$  und steht in flüssiger Luft, so dass etwaige Dämpfe vom Quecksilber des Manometers und von den Fetthähnen hier zurückgehalten werden; sie bietet im Verein mit der  $1\frac{1}{2}$  Liter fassenden Wasserstoffkugel Raum für einen recht erheblichen Vorrat von Wasserstoff. Dieser Raum von 3 Litern (Zimmertemperatur) wird durch die Palladiumkapillare in 24 Stunden auf etwa 300 mm

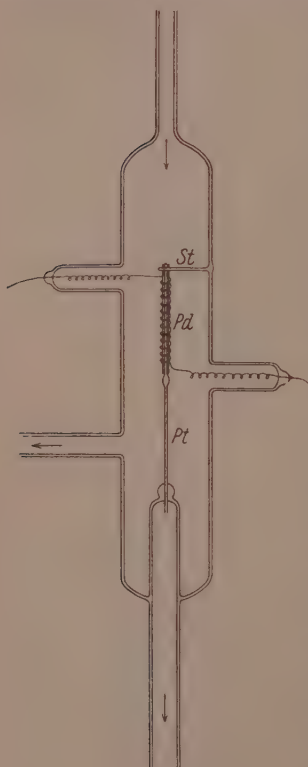


Fig. 2.

Siemens & Halske AG. gebaut worden und hat sich sehr bewährt, allerdings für längeren Betrieb erst, nachdem zwischen Palladiumkapillare  $Pd$  und Glaseinschmelzung eine Platinkapillare  $Pt$  geschaltet war, die nicht mehr wie jene durch Wasserstoffaufnahme ihr Volumen änderte, und nachdem durch einen Halter  $St$  ihrer Neigung entgegengewirkt war, sich zu verbiegen und dabei zu brechen. Fig. 2 zeigt sie im „Wasserstoffrohr“.

Einige Worte sind noch über die Belichtungsvorrichtung zu sagen. Die in der Fig. 1 durch die punktierte Linie umgebenen Teile des Apparats standen in einem lichtdicht verschliessbaren Schrank; ein Ausschnitt desselben in Höhe des Reaktionsgefässes liess das Licht einer aussen befindlichen Lampe eintreten. Diese war eine gasgefüllte 1500-Watt-Lampe *L*, in ihrer Intensität noch ein wenig verstärkt durch einen Reflektor *R*. Die hohe Lichtstärke war nötig, weil nur ein sehr enger Spektralbereich, um  $436\text{ m}\mu$ , durch das entsprechende Filter von Schott u. Gen. herausfiltriert wurde. Allerdings war auch diese dann zu kräftig für die Reaktion des hochempfindlichen Gases und musste

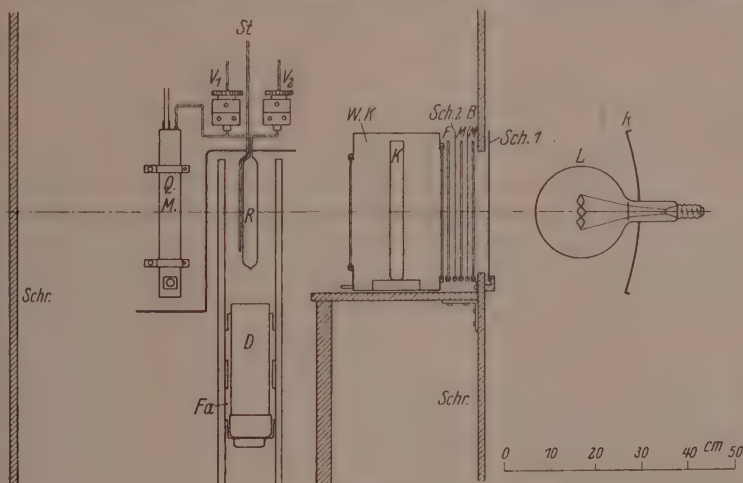


Fig. 3.

dafür durch Blenden geschwächt werden. Aber für die Energiemessung, insbesondere die der schwachen Absorption im Chlor, war sie nötig.

Die durch diese beiden Anforderungen bedingten Blenden *B* waren Aluminiumplatten mit gestanzten Löchern, deren Öffnungen im Verhältnis  $1:1\frac{1}{2}:1\frac{1}{4}$  ... abgestuft waren. Die jeweils passende wurde zwischen zwei Mattscheiben *M* angeordnet, davor ein Schieber *Sch* zur Begrenzung der Belichtungszeit, dahinter das Blaufilter *F* und endlich ein Wasserkasten *WK* mit ständigem Durchfluss, in dem noch eine 3.5 cm starke Küvette *K* mit gesättigter Ferrosulfatlösung stand.

Die massstäblich gezeichnete Fig. 3 gibt diese Dinge wieder samt Reaktionsgefäss, Platinventilen, Manometer und dem zur Kühlung nach der Belichtung unterzuschiebenden DEWAR-Gefäss.

Zur Energiemessung diente eine grosse Thermosäule nach PASCHE, die sich bei uns vielfach bewährt hat<sup>1)</sup>. Sie konnte hinter dem Reaktionsgefäss angeordnet werden; der Unterschied zwischen den Ausschlägen des Galvanometers mit leerem und mit auf 760 mm Chlor gefülltem Reaktionsgefäss gab die Absorption des Chlors, die für geringere Drucke proportional geringer angesetzt werden konnte. Der Unterschied der Ausschläge betrug bei Blende 1:25, 23, 19, 25, 23, 24, im Mittel 23 mm. Die elektrische Eichung der Thermosäule ergab, dass 1 mm 5.4 Erg pro Sekunde entspricht. Fläche der Thermosäule =  $1 \times 6 \text{ cm}^2$ , Fläche des Reaktionsgefässes =  $80 \text{ cm}^2$  liefern für die Absorption von 760 mm Chlor bei Blende 1:

$$\frac{5.4 \cdot 23 \cdot 80}{6} = 1650 \text{ Erg je Sekunde,}$$

oder für die Wellenlänge 436 m $\mu$ :

$$3.66 \cdot 10^{14} \text{ Quanten} = 6.04 \cdot 10^{-10} \text{ Einstein.}$$

Diese Bestimmung ist nicht sehr genau, insbesondere, weil das Reaktionsgefäss nur annähernd parallelepipedischen Querschnitt hatte und daher die Verteilung des Lichtes in und hinter ihm nicht ganz gleichmässig war. Aber die Ungenauigkeit ist ohne Bedeutung; die Ausbeute ist infolge der in den chemischen Bedingungen der Versuche liegenden Unsicherheit viel weniger definiert als diese Absorptionsbestimmung, zudem bei ihrer Grösse nur der Grössenordnung nach interessant.

### Ergebnisse der Versuche.

Die ersten Versuche wurden mit einem sehr reinen Bombenchlor angestellt, das im Apparat ausser der Waschung mit Schwefelsäure keiner weiteren Reinigung unterworfen worden war. Dann folgten solche, bei denen das Chlor im Reaktionsgefäss selbst kondensiert und nun versucht wurde, vom festen Chlor den Sauerstoff abzupumpen. Die Reihe dieser Versuche wurde gelegentlich unterbrochen durch solche mit unbehandeltem Chlor, und das Gesamtergebnis war, dass zwischen beiden Arten kein nennenswerter Unterschied auftrat. Wohl verliefen die der zweiten Art im allgemeinen etwas geschwinder, d. h. sie lieferten etwas bessere Ausbeuten, aber der Unterschied war mässig und alle liessen sich durch die alte Formel von BODENSTEIN und DUX bzw. THON gut darstellen. Sie boten daher den bisherigen, an mehr oder weniger sauerstoffhaltigen Gasen ausgeführten gegenüber

<sup>1)</sup> KORNFELD, Z. wiss. Phot. 21, 66. 1921.



nichts Neues, und wir sehen davon ab, ihre Ergebnisse zahlenmässig aufzuführen.

Die Verhältnisse änderten sich aber vollständig, als das Chlor durch sorgfältiges Vakuumfraktionieren innerhalb der Apparatur gereinigt war. Es war dadurch offensichtlich die weitgehende Befreiung von Sauerstoff gelungen. Die Beobachtungen liessen sich jetzt durchaus nicht mehr durch THONs Gleichung darstellen, sie folgten vielmehr ganz einfach der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot [H_2] \cdot [Cl_2],$$

in der natürlich die Konzentration des Chlors das Mass für die absorbierte Lichtintensität ist, so dass die Gleichung zu schreiben ist:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot J_{\text{absorbiert}} \cdot [H_2].$$

Die Tabelle 1 zeigt als Beispiele je zwei Versuche mit etwa äquivalenten Konzentrationen beider Partner und mit Überschüssen des einen oder des anderen. Wie man sieht, ist die Konstanz der „Konstanten“ innerhalb jeden einzelnen Versuchs ziemlich gut, doch kommen selbst hier gelegentlich unregelmässige, die normalen Ver-

Tabelle 1.

Nr.	t	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	k <sub>TH</sub> · 10 <sup>5</sup>	k <sub>M</sub> · 10 <sup>5</sup>	Nr.	t	H <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	k <sub>TH</sub> · 10 <sup>5</sup>	k <sub>M</sub> · 10 <sup>5</sup>
43	1	336	342	56	59	55	1	480	214	87	35
	2	307	313	67	62		2	463	197	98	38
	4	257	263	62	58		4	432	166	120	40
	6	196	202	66	62		6	385	119	140	33
	8	141	147	56	53		8	336	70	202	35
	10	107	113	66	63			310	44		
		78	84								
Mittel: 60						Mittel: 38					
71	1	197	186	110	95	69	1	201	490	27	56
	2	181	170	116	99		2	176	465	27	59
	4	155	144	111	93		4	135	424	21	55
	6	122	111	121	100		6	86	375	16	60
		91	80				8	45	334	12	57
Mittel: 97						Mittel: 57					
54	1	470	246	109	53	66	1	200	439	24	44
	2	442	218	127	56		2	182	421	24	46
	4	396	172	176	64		4	151	390	24	53
	6	331	107	218	58		6	102	341	17	48
	8	286	62	346	59			64	303		
	10	256	32	560	54						
Mittel: 57						Mittel: 48					

Tabelle 2.

Nr.	$[H_2]$	$[Cl_2]$	$10^4 k_M$	$10^7 k_M$ $[Cl_2] + 1/4 [H_2]$	Erstes $\frac{dx}{dt}$	Ausbeute $\cdot 10^{-4}$
37	348—101	290—43	3.3	9	14	6
38	361—112	289—40	4.0	11	24	8
39	351—92	290—21	8.0	21	39	12
40	357—87	340—70	5.2	12	45	10
41	359—82	345—68	5.3	12	40	8
42	368—76	342—50	7.3	17	64	11
43	336—78	342—84	5.9	14	58	10
44	364—88	339—63	6.8	16	74	10
45	292—50	408—166	4.6	10	47	6
46	232—77	474—319	0.7	1	10	1.7
47	200—60	500—350	1.1	2	24 <sup>1)</sup>	2.2
48	260—37	421—198	2.4	5	48 <sup>1)</sup>	5
49	330—85	373—128	4.4	10	60	8
50	379—145	310—76	4.1	10	46	8
51	154—23	540—409	3.6	6	44 <sup>1)</sup>	6
52	350—172	345—167	3.9	7	20 <sup>1)</sup>	6
53	432—194	276—38	4.8	13	56	10
54	470—240	246—16	5.7	16	56	10
55	480—299	214—33	3.8	11	34	7
56	521—369	182—30	6.9	22	62	14
57	454—337	182—65	4.5	15	36	9
58	455—321	178—44	5.7	20	42	11
59	398—255	182—39	7.8	28	56	16
60	334—200	183—47	8.7	33	54	19
61	265—198	182—115	5.7	23	26	11
62	201—98	182—79	9.4	41	34	19
63	199—74	247—122	9.2	31	50	22
64	205—64	314—173	8.0	22	42	13
65	195—55	370—230	4.6	11	42	12
66	200—64	439—303	4.8	19	36	13
67	200—82	247—129	8.1	27	36	15
68	201—106	188—93	7.4	31	30	16
69	201—20	490—309	5.6	10	50	11
70	198—88	246—136	7.1	24	34	14
71	197—91	186—80	9.7	41	32	18

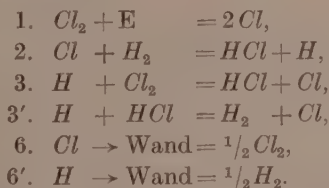
suchsschwankungen überschreitende Abweichungen vor. Von einem Versuch zum anderen aber pendeln die Zahlen mit etwa  $\pm 50\%$  um einen Mittelwert. Diese Schwankungen zeigt auch Tabelle 2, welche alle Versuche dieser Reihe vereinigt. Ihre letzten drei Spalten sollen später erörtert werden; die zweite und dritte Spalte geben die Anfangs- und Endkonzentrationen, die vierte die Konstanten des Massenwirkungsgesetzes. Sie zeigen eine gewisse Tendenz zu wachsen und vor allem regelmässiger zu werden — allerdings unterbrochen durch eine Störung bei Versuch Nr. 46 bis 48 — aber um  $\pm 50\%$  schwanken sie bis zuletzt.

1) Doppelte Lichtintensität; die  $k$  ist natürlich auf die normale umgerechnet.

## Deutung der Versuchsergebnisse.

Wenn der Abbruch der Kette durch eine Reaktion der Wasserstoffatome mit dem Sauerstoff — neben der in untergeordnetem Masse nach den Ergebnissen von THONS Messungen auch eine analoge der Chloratome statthat —, wenn dieser Kettenabbruch aus Mangel an Sauerstoff aufhört und die Ausbeute trotzdem nicht unendlich wird, so muss ein anderer Vorgang an seine Stelle treten. Die Beobachtungen von TRIFONOFF (und von CHAPMAN) deuten darauf hin, dass die reaktiven Zentren an der Wand verbraucht werden können, und unsere Beobachtungen am Phosgen und Bromwasserstoff bilden Beispiele dafür, wie diese Art des Kettenabbruchs neben einem in der Gasmasse sich auswirkt.

Nehmen wir hier ausschliesslich den an der Wand an, so kommen wir zu folgendem Schema:



Wir haben dabei die Reaktion 3' eingeführt, weil sie vielleicht nach den Erfahrungen am Bromwasserstoff in Betracht zu ziehen ist; es geschah der Vollständigkeit halber, wir werden sogleich zeigen, dass sie keine Rolle spielt. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitsgleichung aus diesem Schema wollen wir zunächst für die Wahrscheinlichkeit der Vorgänge 6 und 6'  $k_6[Cl]$  und  $k'_6[H]$  einführen und nachher diskutieren, ob diese Vorgänge durch eine konstante Grösse als Faktor neben den Konzentrationen beschrieben werden können. Wir wollen dann noch eine Vernachlässigung machen — natürlich neben denen, die in der Annahme des stationären Zustands kurz nach Beginn der Belichtung liegen —, dass  $k_6$  klein ist gegen  $k_2[H_2]$ , und  $k'_6$  klein neben  $k_3[Cl_2]$ . Die ist selbstverständlich, sie ist nichts anderes als der Ausdruck der Tatsache, dass die Ketten lang sind. Dann resultiert:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4 k_2 k_3 \cdot J \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]}{k_2 k'_6 [H_2] + k_3 k_6 [Cl_2] + k'_3 k_6 [HCl]}.$$

Das beobachtete Resultat ist viel einfacher:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot J \cdot [H_2].$$

Es folgt aus obigem, wenn

$$k_2 k'_6 [H_2] + k'_3 k_2 [HCl] \ll k_3 k_6 [Cl_2]$$

ist. Es ist plausibel, dass  $k_6$  und  $k'_6$ , die Faktoren, welche die Wahrscheinlichkeit des „An-die-Wand-Gelangens“ für die Chlor- und Wasserstoffatome angeben, grössenordnungsmässig gleich sind. Das ergibt dann die Forderung

$$k_2 [H_2] + k'_3 [HCl] \ll k_3 [Cl_2]$$

und, da  $[H_2]$ ,  $[Cl_2]$  und  $[HCl]$  grössenordnungsmässig gleich sind:

$$k_2 + k'_3 \ll k_3.$$

Auch das ist sehr plausibel<sup>1)</sup>, die Reaktion 3 ist stark exotherm (+44 kcal), 2 und 4 sind praktisch thermoneutral, kurz, das Ergebnis der Beobachtungen ergibt sich aus diesem denkbar einfachsten Reaktionsschema, wobei es mit Benutzung der einzelnen  $k$ -Werte lautet:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4 k_2 \cdot J \cdot [H_2]}{k_6}.$$

Dabei bleiben allerdings noch zwei Fragen zu erörtern: Zunächst diese: die Reaktion 6', das Verschwinden der Wasserstoffatome an der Wand, kommt nicht mehr in der Gleichung vor. Der Grund dafür ist formal der, dass ihr Faktor (den wir vorläufig als  $k'_6$  konstant gesetzt hatten) nur in Verbindung mit  $k_2[H_2]$  auftrat, und dass die Geschwindigkeitskonstante von 2 eben viel kleiner ist als die von 3, so dass mit der Vernachlässigung von  $k_2[H_2]$  neben  $k_3[Cl_2]$  auch das  $k'_6$  verschwunden ist. Sachlich liegt es daran, dass  $k_2[Cl][H_2]$  und  $k_3[H][Cl_2]$  einander praktisch gleich sind und bei grössenordnungsmässig gleichem  $[H_2]$  und  $[Cl_2]$  und bei  $k_3 \gg k_2[H]$  sehr viel kleiner ist als  $[Cl]$ .

Schwieriger ist die zweite Frage: die Wahrscheinlichkeit des Verbrauchs der Chloratome an der Wand war einfach ihrer Konzentration proportional gesetzt worden:  $k_6[Cl]$ . Das erscheint zunächst unstatthaft; es ist anzunehmen — und das Problem ist bisher stets so behandelt worden —, dass die Chloratome zur Wand diffundieren und dort festgehalten werden, bis sie einen Partner zur Rekombination finden. Die Durchlässigkeit der Gase hängt aber von ihrer Konzentration und von ihrer Art ab, es wären also beide zu berücksichtigen, indem das  $k_6$  wechselnd angesetzt wird je nach der Gasmischung und ihrem Druck. Dabei dürfte man annehmen, dass die Durchlässigkeit

<sup>1)</sup> Dass die Reaktion  $Cl + H_2 = HCl + H$  erheblich langsamer ist als  $H + Cl_2 = HCl + Cl$ , ist kürzlich schon von KISTIAKOWSKI abgeleitet worden (J. Am. chem. Soc. 52, 1872. 1930). Siehe auch v. HARTEL und POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 11, 100. 1930.

in unseren Gasen sich nicht ändert, wenn  $H_2 + Cl_2$  allmählich in  $2HCl$  übergehen, mittleres Molekulargewicht und Zweiatomigkeit der Molekeln bleibt unverändert.

Das bedeutet, dass innerhalb eines einzelnen Versuchs das  $k_6$  wirklich konstant gesetzt werden kann, und tatsächlich folgt innerhalb jeden einzelnen Versuchs die Umsetzung befriedigend der einfachen Gleichung. Aber von Versuch zu Versuch ändert sich die Konzentration von  $H_2$  und  $Cl_2$  und man müsste an Stelle eines konstanten  $k_6$  eine Grösse einführen, die umgekehrt proportional der Anfangskonzentration der Gase ist, wobei aber die des Wasserstoffs nur mit einem Bruchteil anzusetzen wäre, der schätzungsweise etwa  $1/4$  beträgt. Es wäre daher das  $k_6$  im Nenner unserer Gleichung zu ersetzen durch  $\frac{n}{[Cl_2] + 1/4[H_2]}$ , wobei die Anfangskonzentration der Gase benutzt wurde. Tut man das, d. h. dividiert man unser altes  $k_M$  durch  $([Cl_2] + 1/4[H_2])$  anfänglich, so erhält man die in der vorletzten Spalte der Tabelle 2 verzeichneten Werte. Ihre Schwankungen sind noch stärker als die der  $k_M$ : Der Versuch einer Berücksichtigung der Durchlässigkeit der Gase für die diffundierenden Atome ist vergeblich; die Gaszusammensetzung hat keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit des Kettenabbruchs.

Tabelle 3.

$[H_2] \sim 200$ mm.				$[Cl_2] \sim 185$ mm.			
Nr.	$[Cl_2]$	$k_M$	$\frac{10^7 k_M}{[Cl_2] + 1/4[H_2]}$	Nr.	$[H_2]$	$k_M$	$\frac{10^7 k_M}{[Cl_2] + 1/4[H_2]}$
69	490	5.6	10	56	521	6.9	22
66	439	4.8	9	58	455	5.7	20
65	370	4.6	22	57	454	4.5	15
64	314	8.0	31	59	398	7.8	28
63	247	9.2	41	60	334	8.7	33
67	247	8.1	27	61	265	5.7	23
70	246	7.1	24	62	201	9.4	41
68	188	7.4	31	68	201	7.4	31
71	186	9.7	41	71	197	7.1	41
62	182	9.4	41				

Sehr anschaulich zeigt das die Tabelle 3. In ihr sind die Versuche Nr. 56 bis 71 zusammengestellt, d. h. diejenigen, bei denen die Kinderkrankheiten der Untersuchung sicher überwunden waren, und bei denen praktisch gleiche Anfangskonzentrationen von Wasserstoff (195 bis 205 mm) kombiniert sind mit wechselnden von Chlor und umgekehrt. Sie sind geordnet nach fallenden Konzentrationen des



variablen Partners. Der wechselnde Wasserstoffdruck hat wohl gar keinen erkennbaren Einfluss; will man bei den wechselnden Chlordrucken in den schwankenden Zahlen einen Sinn finden, so ist es allenfalls der, dass bei hohen Chlordrucken die Reaktion ein wenig langsamer geht, d. h. der Kettenabbruch schneller ist im Gegensatz zu dem, was die Annahme einer Diffusion der Chloratome zur Wand verlangt.

Daraus folgt, dass eine Diffusion der aktiven Zwischenprodukte an die Wand nicht massgebend ist. Dass aber die Wand wesentlich sein kann für den Kettenabbruch, zeigen die Versuche von TRIFONOFF und die von CHAPMAN, und andererseits ist es ausgeschlossen, dass bei unseren Versuchen etwa eine Rekombination der Atome in der Gasmasse die Ketten abbräche: sie führt zu  $J^{1/2}$  anstatt  $J^1$  als dem massgebenden Faktor der Geschwindigkeit.

Dann gibt es zwei andere Möglichkeiten, die zu dem beobachteten Ergebnis führen, dass ein Vorgang die Kette beendet, der die Chloratome proportional ihrer Konzentration verbraucht. Es könnte an Stelle der Diffusion ein anderer Vorgang sie an die Wand führen, die Konvektion, oder sie könnten in der Gasmasse verbraucht werden durch Umsetzung mit einer Verunreinigung, die, in den Versuchen mit sauerstoffhaltigen Gasen fehlend, hier in einigermassen konstanter Konzentration zugegen ist.

Betrachten wir zunächst die erste Möglichkeit, so sprechen viele Gründe für das Vorhandensein lebhafter Konvektion: die Notwendigkeit, allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit in Gasen, die in mässigem Tempo durch Gefässe der üblichen Form strömen, zu berechnen mit der Voraussetzung, dass der Gefässinhalt durch Konvektion vollständig durchgemischt ist<sup>1)</sup> (wobei die Strömung als solche zu langsam ist, um nennenswert zu rühren); der DRAPER-Effekt, der Erwärmungen um mehr als  $10^\circ$  anzeigt; die praktisch momentane Absorption des Chlorwasserstoffs in BUNSENS Aktiometer; schliesslich die direkte Beobachtung der Schlieren, durch welche WEIGERT und KELLERMANN<sup>2)</sup> den anschaulichen Beweis für die Kettenreaktion beim Chlorknallgas geführt haben.

Die Konvektion müsste nun unsere Gase vollständig durchmischen. In der Tabelle 2 zeigt die letzte Seite die  $\frac{\Delta x}{\Delta t}$  des ersten Be-

<sup>1)</sup> BODENSTEIN und WOLGAST, Z. physikal. Ch. **61**, 422. 1908. Wir bringen weiter unten Versuche am Chlorknallgas, die auch nur so verständlich sind.

<sup>2)</sup> WEIGERT und KELLERMANN, Z. physikal. Ch. **107**, 1. 1923.

obachtungsintervalls; das ist das Mass für die Erwärmung in der Gasmasse und damit ein Mass für die Ursache der Turbulenz: sie hat ebensowenig einen erkennbaren Einfluss auf die Konstanten wie die Konzentrationen, welche die Diffusion beeinflussen sollen, und das ist nur möglich, wenn in allen Fällen die Durchmischung eine vollständige ist. Aber eine solche wirklich bis an die Wand gehende Durchmischung der Gase ist schwer vorstellbar. Bei Lösungen wissen wir, dass auch intensivste Rührung an der Wand eine Schicht von ein paar Hundertstel Millimeter nicht abwischt, durch welche dann die Diffusion statthat, und etwas ähnliches muss auch bei Gasen der Fall sein, zumal hier, wo von intensivster Rührung gar nicht die Rede sein kann. Dann müsste in letzter Instanz das An-die-Wand-gelangen der Chloratome wieder durch Diffusion geschehen und die Zusammensetzung der adhären- den Gasschicht müsste Einfluss haben. Sein Fehlen macht daher unwahrscheinlich, dass die Konvektion in unserem Falle die Chloratome an die Wand führt.

Das gleiche tut ein Vergleich der hier gemachten Beobachtungen mit denen am Phosgen<sup>1)</sup> und am Bromwasserstoff<sup>2)</sup>. Hier konnte eine übersichtliche Beschreibung der Messungsergebnisse an verdünnten Gasen durch eine Anwendung der Diffusionsgesetze auf Chloratome und Bromatome erzielt werden, ohne dass eine Berücksichtigung der Konvektion erforderlich gewesen wäre. Allerdings waren bei diesen Versuchen die Gasdrucke wesentlich niedriger, wodurch die Diffusion gegenüber der Konvektion wesentlich gefördert wird. Aber so wie diese Versuche liessen sich, worüber demnächst berichtet werden wird, von den Herren SCHUMACHER und STIEGER auch Messungen der durch Chlor sensibilisierten Kohlendioxydbildung berechnen, die bei Atmosphärendruck ausgeführt waren und bei denen Rekombination der Chloratome in der Gasmasse mit ihrer Diffusion an die Wand für den Kettenverbrauch konkurriert<sup>3)</sup>.

1) BODENSTEIN, LENHER und WAGNER, Z. physikal. Ch. (B) 3, 459. 1928.

2) JOST, Z. physikal. Ch. (B) 3, 95. 1928.

3) Es ist allerdings, da ja starke Konvektion nach dem oben Gesagten bei all diesen Reaktionen vorhanden ist, ihre Berücksichtigung notwendig. Sie führt dahin, dass sie die Strecken verkürzt, über welche die Diffusion anzusetzen ist, und sie vielleicht auch, da sie ja schwerlich ganz regelmässig ist, etwas unregelmässig macht. Das erstere würde, zumal bei den verdünnten Gasen, nichts erhebliches an den Berechnungen ändern, das letztere vielleicht die ziemlich grosse Streuung der Versuchsergebnisse am Bromwasserstoff verständlich machen.

So ist es aus mehreren Gründen unwahrscheinlich, dass die Konvektion unsere Gase so stark durchmischt, dass der Verbrauch der Chloratome wirklich durch ihr nur durch ihre Konzentration in seiner Geschwindigkeit bedingtes An-die-Wand-gelangen bestimmt würde. Dagegen ist die Möglichkeit plausibler, dass sie mit einer Verunreinigung reagieren, die in einigermaßen konstanter Konzentration vorhanden ist. Eine solche wird nun durch Reaktion der bei den Versuchen auftretenden Chloratome mit der Gefäßwand gebildet.

Hier ist schon mehrfach bei uns beobachtet worden, dass sich bei Reaktionen, in denen das Auftreten von Chloratomen anzunehmen ist, Beschläge auf der Gefäßwand bilden<sup>1)</sup>. Herr Dr. STIEGER ist zur Zeit beschäftigt, sie etwas näher zu untersuchen und hat festgestellt, dass sie ziemlich flüchtig sind, vollständig in Quarzglas, unvollständig in gewöhnlichen Gläsern, und dass sich der flüchtige Teil durch Wasser zerlegen lässt in Salzsäure und einen Niederschlag, der sicherlich Kieselsäure ist. Danach bilden die Chloratome mit der Kieselsäure ein mässig flüchtiges Siliciumchlorid oder Oxychlorid, und es ist sehr wahrscheinlich, dass Chloratome nun mit diesem reagieren, analog den bekannten Umsetzungen:  $Cl + COCl_2 = COCl + Cl_2$ <sup>2)</sup> oder  $J + C_2H_4J_2 = C_2H_4J + J_2$ <sup>3)</sup>.

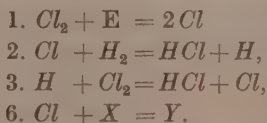
Wenn eine solche Verbindung nun im Gasraum in einer konstanten, ihrem Dampfdruck entsprechenden Konzentration vorhanden wäre, so würde ihre Umsetzung mit den Chloratomen zu der beobachteten Reaktionsgleichung führen; auch dass die „Konstanten“ von Versuch zu Versuch etwas schwanken, wäre verständlich: weder ist die Temperatur der Messungen definiert genug gewesen, noch wahrscheinlich die Verteilung der Substanz im Reaktionsgefäß, um eine ganz konstante Sättigungskonzentration ihres Dampfes zu gewährleisten.

Die Annahme dieser Reaktion der Chloratome mit einem solchen Siliciumchlorid ist fast zur Gewissheit geworden durch Beobachtungen, die Herr Privatdozent Dr. HERTEL, Bonn, als Gast unseres Instituts im Verfolg der beschriebenen Versuche gemacht hat: Vorbehandlung des Quarzgefäßes durch ausgiebiges Belichten reinen Chlors — also Erzeugung des Siliciumchlorids — setzt die Geschwindigkeit der Chlor-

<sup>1)</sup> SCHUMACHER und STIEGER, Z. physikal. Ch. (B) 7, 369. 1930. <sup>2)</sup> CHRISTIANSEN, Z. physikal. Ch. 103, 99. 1922. BODENSTEIN und PLAUT, Z. physikal. Ch. 110, 399. 1924. <sup>3)</sup> SCHUMACHER, J. Am. chem. Soc. 52, 3132. 1930. SCHUMACHER und WITIG, Z. physikal. Ch. (B) im Druck.

wasserstoffbildung stark herab, Vorbehandlung durch schwaches Ausglühen im Hochvakuum — Verjagen desselben — vermehrt sie erheblich. Die Geschwindigkeit nach dem Ausdampfen war 25mal so gross wie nach dem Vorbehandeln mit belichtetem Chlor.

Somit ist es so gut wie sicher, dass der Kettenabbruch bei diesen sauerstofffreien Gasen zurückzuführen ist auf eine Reaktion der Chloratome mit einer solchen Verunreinigung, und nicht auf ihr Verschwinden an der Wand. Das Schema dieser Reaktion wäre dann, wenn nur die Vorgänge angeschrieben werden, die praktisch stattfinden:



Es ist noch zu erörtern, wie sich diese Versuche in ihrer Ausbeute verhalten zu der in sauerstoffhaltigen Gasen. Wir wollen aber vorher noch über solche berichten, bei denen für den Kettenabbruch neben dem Verbrauch der Chloratome durch diese Reaktion 6 auch in nicht zu vernachlässigendem Umfang der durch die Umsetzung von Sauerstoff mit den Atomen von Wasserstoff und in untergeordnetem Masse von Chlor sich bemerkbar machte.

### Zweite Versuchsgruppe.

Diese Versuche sind zeitlich vor den vorher beschriebenen ausgeführt worden. Ihr ursprüngliches Ziel war, den Temperaturkoeffizienten der Reaktion möglichst genau zu messen, hinsichtlich dessen die Arbeiten von PADOA und BUTIRONI<sup>1)</sup> und von LIND und seinen Mitarbeitern<sup>2)</sup> sowie die theoretische Diskussion von WULFF<sup>3)</sup> mehr Fragen angeregt als beantwortet haben.

Diese Versuche sind über das Stadium vorläufiger Beobachtungen nicht hinausgekommen — wir haben zunächst nur weisses Licht benutzt —. Sie ergaben Resultate, die mit den Gleichungen von THON und von DUX nicht zu beschreiben waren, die wir daher der weitgehenden Sauerstofffreiheit der Gase zuschrieben, und die uns dann veranlassten, in dem inzwischen verfügbar gewordenen Apparat die oben beschriebenen Messungen auszuführen. Trotzdem sie aber das

<sup>1)</sup> PADOA und BUTIRONI, *Atti Linc.* **25**, 215. 1916. *Gazz.* **47**, 6. 1917.

<sup>2)</sup> BARDWELL PORTER und LIND, *J. Am. chem. Soc.* **48**, 2603. 1926. LIND und LIVINGSTONE, *J. Am. chem. Soc.* **52**, 593. 1930. <sup>3)</sup> WULFF, *Pr. Nat. Acad. Washington* **16**, 27. 1930.



ursprünglich gestellte Ziel nicht erreicht haben, bieten ihre Ergebnisse ein nicht unerhebliches Interesse.

Sie wurden mit strömenden Gasen ausgeführt, von dem Gedanken ausgehend, dass ständig strömende Gase am leichtesten rein zu erhalten sind, und dass bei ihrer Verwendung am leichtesten alle Hähne

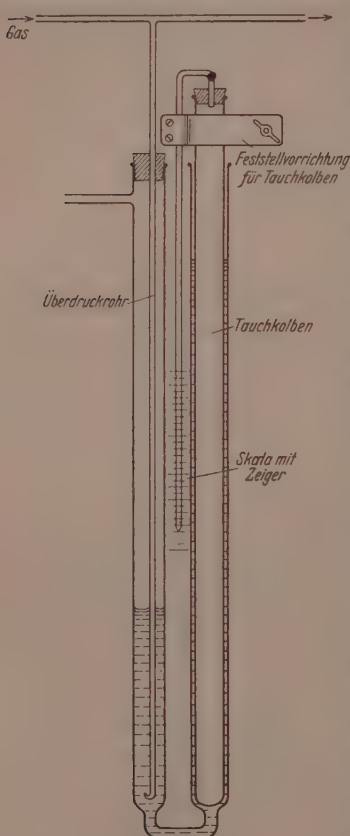


Fig. 4.

und sonstige Quellen von Verunreinigungen vermieden werden können. Ihr Material war elektrolytischer Wasserstoff aus einer Bombe, mit warmem Palladiumasbest und konzentrierter Schwefelsäure gereinigt, und ein Chlor, das für diese Versuche in ausserordentlich sorgfältiger Weise von der I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, fraktioniert worden war, wofür wir dem Werk, insbesondere Herrn Direktor SCHUMANN, auch an dieser Stelle verbindlichst danken möchten. Auch dies wurde natürlich ausgiebig mit Schwefelsäure gewaschen. Beide Gase durchströmten dann gemischt ein Reaktionsgefäß, ein Rohr von 140 mm Länge und 40 mm Durchmesser (Volumen 175 cm<sup>3</sup>), von dem sie durch eine lange Kapillare über einen gewöhnlichen Dreiweghahn entweder zum Absorber oder in das Analysengefäß gelangten. Das Reaktionsgefäß konnte, in einem elektrisch geheizten Aluminiumblock liegend, von unten her durch eine Bleiglasplatte hindurch mit einer Nitalampe belichtet werden.

Um konstante Gasströmung zu erhalten, war hinter jeder Gasflasche ein Druckregler eingebaut, der durch eine Schwefelsäuresäule dauernd einen Teil des Gases entweichen liess. Die Höhe der Säule war durch einen Tauchkolben regelbar. Die Fig. 4 zeigt das einfache Gerät, das sich vorzüglich bewährt hat.



Die Analyse der austretenden Gase umfasste eine volumetrische Bestimmung des Wasserstoffs als Gas und eine Titration des in Jodkaliumlösung aufgenommenen Chlors und Chlorwasserstoffs. Das dazu dienende Gefäß musste natürlich so gebaut sein, dass es keine Stauungen im Gasstrom hervorrief. Dazu musste der Gaseinlass stets unter dem Druck der Aussenluft stehen. Auch hier sagt die Skizze (Fig. 5) kürzer als eine Beschreibung das Nötige.

Zu erwähnen ist noch, dass die Kapillare zwischen Reaktions- und Analysengefäß, die ja eine Rückdiffusion von Aussenluft und von den Fettdämpfen des Dreiweghahnes nicht gestatten durfte, zuerst für 80 cm nach oben und dann wieder nach unten geführt war. Sie hat ihren Zweck wirklich erfüllt — natürlich wurden die Gasströme während der Versuche nicht unterbrochen. Endlich sei noch gesagt, dass alle Leitungen mit isolierendem Stoff umwickelt waren, um Schwankungen der Zimmertemperatur abzuhalten, und dassessogelang, die Gasströme über Stunden auf praktisch konstanter Zusammensetzung und Strömungsgeschwindigkeit zu halten.

Die Anordnung wurde zunächst benutzt um festzustellen, bei welcher Temperatur die Dunkelreaktion messbar wurde. Das war bei etwa  $200^{\circ}$  der Fall. Die photochemischen Messungen wurden daher nur bis  $170^{\circ}$  ausgedehnt. Sie wurden zunächst so ausgeführt, dass die Gasströme festgehalten wurden und die Temperatur variiert wurde. Von deren Ergebnissen sei nur ausgeführt, dass bei aufsteigender wie bei absteigender Temperatur sehr nahe die gleichen Ergebnisse erhalten wurden mit einer ganz geringen Hysteresis, die aber so gut wie sicher einem Vorauseilen des Thermometers gegenüber dem Reaktionsgefäß zuzuschreiben ist.

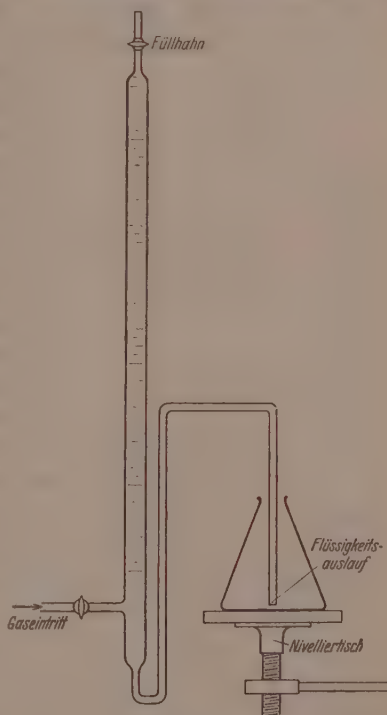


Fig. 5.

Bei den Hauptmessungen wurde die Temperatur festgehalten und die Gaszusammensetzung variiert. Für ihre Berechnung musste gemäss den von BODENSTEIN und WOLGAST<sup>1)</sup> gegebenen — auch im ersten Teil dieser Abhandlung schon erwähnten — Gesichtspunkten berücksichtigt werden, dass die Zusammensetzung des Gases im Reaktionsgefäss sich nicht stetig ändert, sondern durch die Konvektion überall gleichförmig ist. Die Reaktion beginnt daher während der Reaktionszeit nicht mit den Konzentrationen der eintretenden Gasmischung, sondern sie arbeitet dauernd mit denen der austretenden Gase, es ist also für die Berechnung nicht zu integrieren über die Konzentrationen von der Anfangskonzentration bis zur Endkonzentration, sondern es ist nur die letztere zu berücksichtigen.

Das ergibt in unserem Falle für die bei der Analyse gefundenen absoluten Mengen der verschiedenen Gase  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $HCl$ , wenn die Versuchsdauer mit  $D$ , das Gefässvolumen mit  $v$  und das Volumen der gesamten Gasmasse bei der Reaktionstemperatur mit  $V$  bezeichnet wird:

$$HCl = k \cdot D \cdot v \cdot \frac{H_2 \cdot Cl_2}{V^2}, \quad (1)$$

wenn die Reaktion wie bei den im ersten Teil beschriebenen Versuchen einfach dem Massenwirkungsgesetz folgt. Wenn die Mengen der drei Stoffe in Millimolen ausgedrückt werden und ihre Summe  $\sum$  ist, so ist

$$V = \sum \cdot \frac{22410 \cdot 760 \cdot T}{B \cdot 273} = \sum \cdot F$$

und damit

$$k_M = \frac{HCl \cdot \sum^2}{H_2 \cdot Cl_2 \cdot D \cdot v} \cdot F^2.$$

Analog wäre die THONsche Konstante

$$\frac{k_{TH}}{[O_2]} = \frac{HCl \cdot (H_2 + 0.1 Cl_2)}{H_2 \cdot Cl_2 \cdot D \cdot v} \cdot \sum^2 \cdot F^2,$$

wo  $[O_2]$  die zunächst unbekannte Konzentration des Sauerstoffs ist.

Die Tabelle 4 gibt nun die obenerwähnte Versuchsreihe wieder, bei der bei sechs verschiedenen Temperaturen je sechs verschiedene Gasmischungen angewandt wurden. Berechnet sind die beiden oben genannten „Konstanten“, die nach dem Massenwirkungsgesetz und

1) BODENSTEIN und WOLGAST, Z. physikal. Ch. 61, 422. 1908.

Tabelle 4.

Millimole			$D$	$\frac{k_{\text{TH}}}{O_2}$	$k_M$	$k_U$
$H_2$	$Cl_2$	$HCl$				
$T = 303$			Barometer = 770.5			
1.092	0.283	0.244	5	$526 \cdot 10^4$	$143 \cdot 10^4$	$196 \cdot 10^4$
1.036	0.383	0.422	6	$575 \cdot 10^4$	$205 \cdot 10^4$	$262 \cdot 10^4$
0.915	0.535	0.528	7	$375 \cdot 10^4$	$207 \cdot 10^4$	$244 \cdot 10^4$
0.714	0.700	0.572	7	$248 \cdot 10^4$	$221 \cdot 10^4$	$245 \cdot 10^4$
0.498	0.808	0.680	7	$234 \cdot 10^4$	$327 \cdot 10^4$	$360 \cdot 10^4$
0.337	0.943	0.444	7	$93 \cdot 10^4$	$204 \cdot 10^4$	$213 \cdot 10^4$
$T = 346$			Barometer = 768.7		Mittel: $253 \cdot 10^4$	
0.972	0.166	0.476	5	$4100 \cdot 10^4$	$688 \cdot 10^4$	$1098 \cdot 10^4$
0.912	0.265	0.628	6	$2250 \cdot 10^4$	$635 \cdot 10^4$	$860 \cdot 10^4$
0.797	0.408	0.828	7	$1360 \cdot 10^4$	$677 \cdot 10^4$	$813 \cdot 10^4$
0.513	0.487	0.928	7	$1005 \cdot 10^4$	$888 \cdot 10^4$	$988 \cdot 10^4$
0.347	0.646	0.884	7	$569 \cdot 10^4$	$892 \cdot 10^4$	$949 \cdot 10^4$
0.215	0.848	0.768	7	$322 \cdot 10^4$	$908 \cdot 10^4$	$940 \cdot 10^4$
$T = 363$			Barometer = 765.1		Mittel: $941 \cdot 10^4$	
0.946	0.142	0.530	5	$7000 \cdot 10^4$	$1040 \cdot 10^4$	$1740 \cdot 10^4$
0.872	0.222	0.704	6	$3950 \cdot 10^4$	$982 \cdot 10^4$	$1377 \cdot 10^4$
0.726	0.328	0.950	7	$2650 \cdot 10^4$	$1140 \cdot 10^4$	$1405 \cdot 10^4$
0.484	0.440	1.036	7	$1470 \cdot 10^4$	$1330 \cdot 10^4$	$1477 \cdot 10^4$
0.302	0.600	0.960	7	$792 \cdot 10^4$	$1310 \cdot 10^4$	$1389 \cdot 10^4$
0.168	0.807	0.820	7	$423 \cdot 10^4$	$1380 \cdot 10^4$	$1422 \cdot 10^4$
$T = 388$			Barometer = 760.0		Mittel: $1470 \cdot 10^4$	
0.910	0.114	0.540	5	$12000 \cdot 10^4$	$1470 \cdot 10^4$	$2670 \cdot 10^4$
0.806	0.172	0.830	6	$8800 \cdot 10^4$	$1880 \cdot 10^4$	$2760 \cdot 10^4$
0.650	0.263	1.068	7	$5210 \cdot 10^4$	$2030 \cdot 10^4$	$2551 \cdot 10^4$
0.403	0.368	1.122	7	$2680 \cdot 10^4$	$2240 \cdot 10^4$	$2508 \cdot 10^4$
0.246	0.537	1.016	7	$1150 \cdot 10^4$	$2060 \cdot 10^4$	$2175 \cdot 10^4$
0.125	0.758	0.384	7	$638 \cdot 10^4$	$2410 \cdot 10^4$	$2474 \cdot 10^4$
$T = 408$			Barometer = 757.3		Mittel: $2523 \cdot 10^4$	
0.898	0.096	0.582	5	$20500 \cdot 10^4$	$2170 \cdot 10^4$	$4220 \cdot 10^4$
0.789	0.146	0.840	6	$13600 \cdot 10^4$	$2470 \cdot 10^4$	$3830 \cdot 10^4$
0.621	0.226	1.112	7	$7990 \cdot 10^4$	$2810 \cdot 10^4$	$3609 \cdot 10^4$
0.373	0.337	1.216	7	$3990 \cdot 10^4$	$3300 \cdot 10^4$	$3699 \cdot 10^4$
0.210	0.510	1.112	7	$1640 \cdot 10^4$	$3210 \cdot 10^4$	$3374 \cdot 10^4$
0.108	0.716	0.912	7	$823 \cdot 10^4$	$3270 \cdot 10^4$	$3352 \cdot 10^4$
$T = 440$			Barometer = 765.1		Mittel: $3681 \cdot 10^4$	
0.871	0.081	0.604	5	$33400 \cdot 10^4$	$3080 \cdot 10^4$	$6420 \cdot 10^4$
0.760	0.134	0.896	6	$20100 \cdot 10^4$	$3490 \cdot 10^4$	$5500 \cdot 10^4$
0.647	0.227	1.384	8	$13300 \cdot 10^4$	$4460 \cdot 10^4$	$5790 \cdot 10^4$
0.337	0.260	1.296	7	$7850 \cdot 10^4$	$5620 \cdot 10^4$	$6405 \cdot 10^4$
0.176	0.492	1.160	7	$2170 \cdot 10^4$	$4750 \cdot 10^4$	$4967 \cdot 10^4$
0.070	0.713	0.972	7	$1260 \cdot 10^4$	$6360 \cdot 10^4$	$6486 \cdot 10^4$
						Mittel: $5928 \cdot 10^4$

die nach THON: beide sind durchaus nicht konstant<sup>1)</sup>. Dagegen erweist sich als konstant eine  $k_U$ :

$$k_U = k_M + 0.1 \cdot \frac{k_{TH}}{[O_2]}.$$

Ihre Bedeutung soll sogleich erörtert werden. Zunächst sei aber noch auf die Tabelle 5 hingewiesen, welche den für 10° berechneten Temperaturkoeffizienten  $n$  wiedergibt, der von 1.35 im niedrigsten Temperaturintervall bis 1.16 im höchsten recht schnell absinkt. Auf seine Bedeutung wollen wir in einer folgenden Abhandlung eingehen.

Tabelle 5.

$T$	303	346	363	388	408	440
$k_U$	253	941	1470	2523	3681	$5928 \cdot 10^4$
$n$	1.35	1.30	1.24	1.19	1.16	

Um nun die Bedeutung der brauchbaren Konstanten  $k_U$  zu veranschaulichen, wollen wir sie in der üblichen Sprache der chemischen Kinetik ausdrücken. In der obigen Gleichung (1) ist  $\frac{HCl}{D \cdot v}$  die je Zeiteinheit im Kubikzentimeter gebildete Menge Chlorwasserstoff, also  $k$  nichts anderes als die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante, hier die einer bimolekularen Reaktion.

Analog sind natürlich auch  $k_{TH}$  und  $k_U$  gewöhnliche Geschwindigkeitskonstanten und es ist

$$k_U = k_M + 0.1 \frac{k_{TH}}{[O_2]} = \frac{d[HCl]}{dt} \cdot \frac{[Cl_2]}{[H_2] \cdot [Cl_2]^2} + 0.1 \frac{d[HCl]}{dt} \cdot \frac{[H_2] + 0.1 [Cl_2]}{[H_2] \cdot [Cl_2]^2},$$

d. h. es ist

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_U \cdot \frac{[H_2] \cdot [Cl_2]^2}{[Cl_2] + 0.1 ([H_2] + 0.1 [Cl_2])},$$

1) Die Konstante nach THON ist nicht selbst angegeben, sondern nur  $\frac{k_{TH}}{[O_2]}$ .

$[O_2]$  wechselt von Versuch zu Versuch. Der Sauerstoff wird nur mit dem Chlor hereingebracht,  $[O_2]$  ist daher der Gesamtkonzentration des Chlors proportional:

$$[O_2] = n \cdot \frac{Cl_2 + \frac{1}{2} HCl}{\Sigma} \cdot \frac{273}{T}.$$

Dies steigt in jeder Gruppe merklich, daher fällt  $k_{TH}$  selbst schwächer als  $\frac{k_{TH}}{[O_2]}$ .

Doch ist sein Fall immer noch sehr kräftig. Die  $k_{TH} \cdot 10^4 \cdot n$  sind beispielsweise:

bei 346°	497	568	436	390	235	172
bei 440°	6410	4060	3360	2340	787	483.

oder, da wieder die absorbierte Energie proportional  $[Cl_2]$  ist:

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k_U \cdot \frac{J_{\text{abs}} \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]}{[Cl_2] + 0.1 \cdot ([H_2] + 0.1 [Cl_2])}.$$

Nach den Darlegungen des vorstehenden Abschnitts ist auch diese Gleichung leicht verständlich: der Kettenabbruch erfolgt wie dort durch einen Verbrauch der Chloratome, der ihrer Konzentration proportional ist, was dem ersten Addenden des Nenners entspricht, aber daneben jetzt auch, und zwar in einem  $1/10$ mal so schwachen Mass, dadurch, dass Sauerstoff Wasserstoffatome und in untergeordneter Weise Chloratome verbraucht.

Wenn wir diese drei Arten des Kettenabbruchs nebeneinander ansetzen, so kommen wir in der Tat zu obiger Gleichung. Die Reaktionsfolge

1.  $Cl_2 + E = 2Cl$ ,
2.  $Cl + H_2 = HCl + H$ ,
3.  $H + Cl_2 = HCl + Cl$ ,
4.  $H + O_2 = HO_2 \dots$ ,
5.  $Cl + O_2 = ClO_2 \dots$ ,
6.  $Cl \rightarrow 1/2 Cl_2$  oder  $Cl + X \rightarrow Y + 1/2 Cl_2$

liefert

$$\frac{d[HCl]}{dt} = \frac{4k_2}{k_6} \cdot \frac{J_{\text{abs}} \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]}{[Cl_2] + \frac{k_2 k_4}{k_3 k_6} [O_2] \cdot \left( [H_2] + \frac{k_3 k_5}{k_2 k_4} [Cl_2] \right)}.$$

In unserer beobachteten Gleichung ist daher der Faktor 0.1 neben dem Klammerausdruck des Nenners das Produkt des Konstantenbruchs und der Sauerstoffkonzentration. Sie muss sehr klein gewesen sein in unserem Gas, denn bei THONS Messungen war der erste Addend  $[Cl_2]$  bei 0.5 mm  $[O_2]$  noch nicht, bei 0.03 bis 0.04 mm nur eben zu bemerken<sup>1)</sup>, d. h.  $\frac{k_2 k_4}{k_3 k_6} [O_2]$  im ersten Falle muss  $> 50$  gewesen sein, was für  $[O_2]$  hier höchstens 0.0001 mm ergibt. Freilich ist auch hier die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass der Unterschied auf der anderen Seite lag, dass die Chloratome hier mehr mit einer Verunreinigung reagierten als bei THONS Versuchen.

<sup>1)</sup> Wie später von CREMER gezeigt worden ist (Z. physikal. Ch. 128, 309 ff. 1927).



Etwas derartiges ist ganz sicher anzunehmen bei der Arbeit von CREMER<sup>1)</sup>. Hier waren grosse Konzentrationen von Sauerstoff zugesetzt, von gleicher Grössenordnung wie die von Chlor und Wasserstoff. Es hätte daher das Glied mit dem Faktor  $[O_2]$  bei weitem das  $[Cl_2]$  überwiegen müssen. Trotzdem war die von ihr an den Versuchen verifizierte Gleichung sehr nahe die letztbenutzte, nur war neben dem Glied  $[H_2]$  in der Klammer des Nenners das  $0.1 [Cl_2]$  vernachlässigt, das nur bei den von ihr nicht verwendeten starken Chlorüberschüssen Bedeutung besitzt. So ist ihre Gleichung

$$\frac{d[HCl]}{dt} = k \cdot \frac{J \cdot [H_2] \cdot [Cl_2]}{[Cl_2] + 0.02 [H_2] \cdot [O_2]}.$$

Unser  $0.1$  entspricht daher ihrem  $0.02 \cdot [O_2]$ , also unser  $\frac{0.1}{[O_2]}$  müsste  $= 0.02$  sein. was für unser  $[O_2]$  5 mm ergibt, eine Zahl, die sicher um mehrere Zehnerpotenzen zu gross ist.

Hier aber kann man mit grosser Sicherheit sagen, dass der Unterschied auf der anderen Seite liegt. Die Chloratome werden bei CREMER sicherlich sehr stark verbraucht durch eine Verunreinigung, die ähnlich wirkt wie oben das Siliciumchlorid: zur Absorption des Wasserdampfes hatte sie Phosphorpentoxyd in ihr Gefäss eingeführt. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass das Pentoxyd irgendwelche Gase in den Reaktionsraum entsandte, eine Annahme, die stark gestützt wird durch die Tatsache, dass eine erste Beschickung mit Pentoxyd sehr merklich andere Geschwindigkeiten gab als eine zweite.

Es können also je nach Umständen in sehr wechselndem Ausmass nebeneinander die beiden Arten des Kettenabbruchs vorkommen; eine, in welcher Chloratome mit irgendeiner Verunreinigung der Gase im Gasraum reagieren, eine, in welcher Sauerstoff in erster Linie Wasserstoffatome, daneben, bei Chlorüberschüssen bemerkbar, auch Chloratome verbraucht. Ja, es muss noch eine dritte genannt werden, bei denen Chloratome wirklich an der Wand verbraucht werden, adsorbiert und bis zur Rekombination mit einem Partner festgehalten, oder reagierend mit Kieselsäure und Silicat.

Dieser Wandeinfluss kam bei den Versuchen von TRIFONOFF und CHAPMAN unverkennbar zur Geltung, weil geringe Drucke (20 mm) oder ein sehr enges Reaktionsgefäss (Kapillare) ihn begünstigten.

<sup>1)</sup> CREMER, Z. physikal. Ch. 128, 285. 1927.

Diese extremen Bedingungen machen es verständlich, dass er bis dahin beim Arbeiten mit wesentlich grösseren Drucken nicht bemerkt wurde. Sie machen es aber auch verständlich, warum der in der Wirkung dem Wandeinfluss weitgehend analoge Verbrauch der Chloratome durch das Siliciumchlorid bisher nicht beobachtet wurde: der Sauerstoff hält die Konzentration auch der Chloratome klein genug, dass sie nicht merklich an die Wand gelangen und hier dies hemmende Chlorid erzeugen können. Danach sollte man annehmen, dass die Ausbeuten im sauerstofffreien Gas sehr viel grösser sein würden als in den sauerstoffhaltigen, und wir haben unsere Versuche mit dieser Erwartung begonnen. Das dürfte auch für neue Gefässe anfänglich zutreffen<sup>1)</sup>. Aber sobald diese für die Versuche benutzt oder auch nur vorbereitet sind — was gewöhnlich durch Belichten einer Chlorfüllung zum Zweck der Zerstörung von Verunreinigungen geschieht —, dann enthalten sie diese mässig flüchtige Substanz, die nun die Chloratome verbraucht. So wird die Ausbeute auch nicht besser als bei sauerstoffhaltigen Gasen — vielleicht war sie bei HARRIS in einem neuen Gefäss günstiger, er gibt, sehr unsicher, als einen unteren Grenzwert  $6 \cdot 10^5$  Mole je Einstein — wir erhielten die in der Tabelle 2, letzte Spalte, verzeichneten Werte (auf 380 mm  $H_2 + 380$  mm  $Cl_2$  umgerechnet), die im Mittel  $1.1 \cdot 10^5$  sind, nicht günstiger als die im gleichen Gerät mit schwach sauerstoffhaltigen Gasen in den vorausgehenden Versuchen gewonnenen, die das gleiche Mittel ergaben.

### Zusammenfassung.

So kann das Ergebnis dieser Untersuchung dahin zusammengefasst werden, dass es gelungen ist, Gase von so weitgehender Freiheit von Sauerstoff herzustellen, dass der Kettenabbruch durch dieses Gas in einer Versuchsreihe sehr nahe, in einer zweiten praktisch vollständig zurückgetreten ist zugunsten eines anderen, der ausschliesslich Chloratome verbraucht. Aber dieser war nicht, wie erwartet wurde, eine Diffusion desselben an die Wand und eine dort stattfindende Rekombination, sondern eine im Gasraum stattfindende Umsetzung mit einer Verunreinigung. Diese war, wie mit recht erheblicher Sicherheit festgestellt werden konnte, ein mässig flüchtiges Siliciumchlorid

---

<sup>1)</sup> Und dauernd für solche, bei denen Chloratome nicht an Glas- oder Quarzwände kommen können. Wir sind damit beschäftigt, in einem solchen Messungen zu machen.

oder Oxychlorid, das zunächst durch Umsetzung der Chloratome mit der Gefäßwand gebildet war.

Diese Art des Kettenabbruchs führt zu einer neuen Gleichung der Reaktionsgeschwindigkeit, welche die Versuche in übersichtlicher Weise beschreibt. Auch einige Widersprüche in älteren Arbeiten werden so verständlich.

Weitere Folgerungen aus den hier gemachten und aus älteren Beobachtungen sollen in einer folgenden Abhandlung gezogen werden.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für Unterstützung bei Schaffung der Apparate.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

## Additionszentren als Koordinationszentren.

### Die Kristallstruktur des Veronals.

Von

Eduard Hertel.

(Aus der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts  
der Universität Bonn.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 11. 30.)

C-Diäthylbarbitursäure wird kristallographisch und röntgenographisch untersucht, ihr Feinbau bis zur eindeutigen Bestimmung der Raumgruppe analysiert, eine modellmässige Vorstellung über die Lage der Moleküle im Gitter entwickelt und eine chemische, insbesondere koordinations-theoretische Deutung des strukturellen Feinbaues gegeben.

In letzter Zeit habe ich<sup>1)</sup> mehrfach den Versuch gemacht, den Kristallbau solcher organischer Verbindungen modellmässig zu deuten, die durch die Betätigung starker Nebervalenzkräfte ausgezeichnet sind. Die Überlegungen gehen aus von der durch experimentelle Belege gestützten Annahme, die Restaffinitätskräfte wirken zusammen mit den VAN DER WAALSSchen<sup>2)</sup> Molekularattraktionskräften als Gitterkräfte und sind mitbestimmend für den Aufbau der Molekülaggregation im kristallisierten Aggregatzustand. Die VAN DER WAALSSchen Kräfte eines Moleküls sind als Resultierende von Kraftwirkungen aufzufassen, die von allen Atomen des Moleküls ausgehen, sich superponieren und unspezifisch auf die Moleküle der Umgebung wirken. Nach einer von P. PFEIFFER<sup>3)</sup> entwickelten Theorie sind die Nebervalenzkräfte im Molekül an bestimmte Atome bzw. Atomgruppen, sogenannte Additionszentren lokalisiert und wirken spezifisch. In der Aggregation binden sich benachbarte Moleküle aneinander durch Kraftwirkung zwischen den Additionszentren. Da wir in vielen Fällen wissen, zwischen welchen Molekülteilen als Additionszentren die Bin-

<sup>1)</sup> E. HERTEL, Z. physikal. Ch. (B) 7, 188. 1930.      <sup>2)</sup> E. HERTEL und Mitarbeiter, Z. physikal. Ch. (B) 11, 59, 77, 90. 1930.      <sup>3)</sup> P. PFEIFFER, Z. anorg. Ch. 137, 275. 1924.

dung statthat, kann diese Kenntnis von Bedeutung für die Deutung des strukturellen Feinbaues der Kristalle vieler Verbindungen und Molekülverbindungen werden. Bisher wurden aromatische Polynitrokörper und Chinone sowie deren Molekülverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Im folgenden soll ein Repräsentant einer anderen Verbindungsklasse beschrieben werden, deren Vertreter ebenfalls durch spezifische Restaffinitätswirkung ausgezeichnet sind.

Wie P. PFEIFFER<sup>1)</sup> und seine Mitarbeiter nachgewiesen haben, besitzen die Barbitursäure und ihre *C*-Abkömmlinge wie Veronal, Luminal und viele andere die Fähigkeit, mit Körpern wie Sarkosin-anhydrid, Antipyrin, Pyramidon usw. typische Molekülverbindungen zu bilden.

Nach Ansicht der Autoren wirken die für das Zustandekommen der Molekülverbindungen verantwortlichen Nebervalenzkräfte zwischen einem oder zwei *NH*-Wasserstoffatomen der Barbitursäurekomponente und dem Carbonylsauerstoffatom der anderen Komponente. Diese Auffassung wird gestützt durch die experimentelle Feststellung, dass die Additionsfähigkeit der Barbitursäurekomponente erlischt, wenn die *NH*-Wasserstoffatome durch Alkylreste substituiert sind.

Nach E. FISCHER und A. DILTHEY<sup>2)</sup> zeichnen sich die *C*-Alkyl-derivate der Barbitursäure durch gutes Kristallisationsvermögen, hohen Schmelzpunkt und Löslichkeit in Wasser aus. Demgegenüber haben die *NN'*-Dialkylderivate der Barbitursäure niedrigen Schmelz-

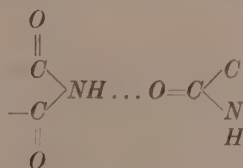
Substituenten am <i>C</i> -Atom	Substituenten an den <i>N</i> -Atomen	Schmelzpunkt in Graden
2 $CH_3$	—	279
$CH_3$ , $C_2H_5$	—	212
$C_2H_5$	—	194
2 $C_2H_5$	—	191
2 $C_2H_5$	$CH_3$	154
2 $C_2H_5$	$C_6H_5$	197
—	$C_2H_5$ , $C_2H_5$	52 bis 53
2 $C_2H_5$	$C_2H_5$ , $C_2H_5$	flüssig

<sup>1)</sup> P. PFEIFFER, Z. physiol. Ch. **146**, 98. 1925. P. PFEIFFER und O. ANGERN, Z. physiol. Ch. **154**, 276. 1926. P. PFEIFFER und R. SEYDEL, Z. physiol. Ch. **176**, 1. 1928. <sup>2)</sup> E. FISCHER und DILTHEY, Lieb. Ann. **335**, 334. 1904.

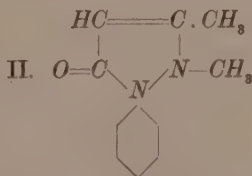
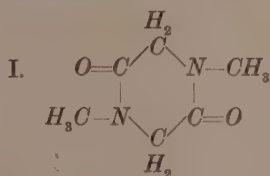


punkt. Sie sind in Wasser schwer, in Benzol und Äther leicht löslich.

Dieses Verhalten der Barbitursäureabkömmlinge legt den Gedanken nahe, die Kristallbildung der Derivate ohne Substituenten an den Stickstoffatomen zurückzuführen auf die Absättigung von Nebenvalenzkräften, die zwischen den *NH*-Gruppen und den Carbonylsauerstoffatomen benachbarter Moleküle wirken im Sinne des Schemas:



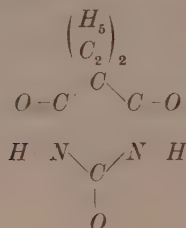
Hierfür spricht, dass die Carbonylgruppen des Malonsäureteils in den Barbitursäurederivaten in ganz ähnlicher Weise gebunden sind wie im Sarkosinanhydrid I und im Antipyrin II:



Da die Barbitursäure nahe verwandt mit Malonamid ist, liegt es nahe, das Verhalten der Malonamidderivate zum Vergleich heranzuziehen. Es zeigt sich, dass durch den Ersatz der Amidowasserstoffatome durch Methyl- (bzw. Äthyl-)gruppen der Schmelzpunkt herabgesetzt wird. Das gilt in der Reihe der Amide zweibasischer Säuren ganz allgemein. Einige Beispiele seien beliebig herausgegriffen:

	Diamid Schmelzpunkt in Graden	bis-Methylamid Schmelzpunkt in Graden	bis-Dimethylamid Schmelzpunkt in Graden
Dimethylmalonsäure . . . .	269	123	80
Äthylmalonsäure . . . . .	216	177	76.5
Oxalsäure . . . . .	417 bis 419	209 bis 210	80
Bernsteinsäure . . . . .	242 „ 243	175	81

## Die Kristallstruktur des Veronals.



Bruttoformel:  $C_8H_{12}O_3N_2$ , Molekulargewicht: 184.

Schmelzpunkt:  $191^\circ \text{C}$ .

Dichte: 1.220. Die Dichte wurde im Pyknometer mit Hilfe der gesättigten wässrigen Lösung als Sperrflüssigkeit bestimmt.

Kristallzüchtung: Kalt gesättigte wässrige Lösung von Veronal wurde im Exsiccator über Phosphorpentoxyd auf konstanter Temperatur gehalten. Das Lösungsmittel verdunstete langsam und gleichmässig. Es bildeten sich schöne Einkristalle, die sorgfältig ausgelesen und bis zur Grösse von 1 bis 2 mm<sup>3</sup> gezüchtet wurden. Sie sind Körner und zeigen durchweg bipyramidale Formen.

Kristallklasse: rhombisch-bipyramidal.

Achsenverhältnis:  $a:b:c=0.491:1:0.688$ .

Wachstumsformen: Immer vorhanden und gut ausgebildet sind die acht Wachstumsflächen der Bipyramide (1 1 1), die Endfläche (0 1 0), das Prisma (2 0 1) und fast immer das Prisma (1 1 0).

Elementarkörper: Zur Bestimmung der Abmessungen des Elementarkörpers werden Schichtliniendiagramme nach POLANYI mit den kristallographischen Achsen als Drehachsen ausgeführt (Radius der Kamera 35 mm,  $Cu_K$ -Strahlung):

$$J_a = 7.11 \text{ \AA}, J_b = 14.4 \text{ \AA}, J_c = 9.7 \text{ \AA}.$$

Das aus diesen Identitätsperioden berechnete Verhältnis

$$J_a:J_b:J_c = 0.494:1:0.674$$

stimmt mit dem kristallographisch ermittelten Achsenverhältnis befriedigend überein. Die Zahl der Formelgewichte  $C_8H_{12}O_3N_2$  im Elementarbereich beträgt:

$$Z = \frac{7.11 \cdot 14.4 \cdot 9.7 \cdot 1.22}{184 \cdot 1.65} = 4.$$

Translationsgruppe: Zur Ermittlung der Translationsgruppe wurden Schichtliniendiagramme mit den Flächendiagonalen und der Körperdiagonale als Drehachsen aufgenommen. Es ergibt sich

$$J_{110} = 7.83 \sim \frac{1}{2} \sqrt{14.4^2 + 7.11^2}.$$

Die Fläche (0 0 1) ist also zentriert, sie wird als Basis bezeichnet. Das Gitter des Veronals ist rhombisch-basisflächenzentriert. Translationsgruppe  $I'_0$ .

Interferenzgesetzmässigkeiten: Aufnahmen mit dem Röntgengoniometer nach WEISSENBERG-BÖHM wurden angefertigt unter Verwendung der kristallographischen Hauptachsen und einer Flächendiagonale als Drehachse. Sehr lange Expositionszeiten sollten verhindern, dass schwache Interferenzen nicht zur sichtbaren Wirkung gelangten. Die Indizierung der Interferenzflecke geschah mit Hilfe der quadratischen Form:

$$\sin^2 \vartheta = 0.0117 h^2 + 0.0025 k^2 + 0.0059 l^2.$$

Zur Bestimmung der Werte für  $\vartheta$  diene die Formel:

$$\cos 2 \vartheta = \cos \alpha \cdot \cos \mu.$$

Folgende WEISSENBERG-Diagramme wurden aufgenommen, ausgewertet und indiziert:

Drehachse	Schichtlinie	Ausgelöscht sind die Reflexe
[100]	0	(0 $h$ $l$ ), wenn $k$ ungerade ist (0 0 $l$ ), wenn $l$ ungerade ist
[100]	1	(1 $k$ $l$ ), wenn $h$ ungerade ist
[010]	0	( $k$ 0 $l$ ), wenn irgendein Index ungerade ist
[010]	1	( $h$ 1 $l$ ), wenn $k$ gerade ist
[001]	0	( $h$ $k$ 0), wenn $h + k$ ungerade ist
[001]	1	( $h$ $k$ 1), wenn $h + k$ ungerade ist
[101]	0	( $h$ $k$ $l$ ), wenn $h + k$ ungerade ist

Aus der Gesamtheit der vorliegenden Diagramme geht hervor, dass zwei systematische Auslöschungsgesetze gelten:

( $h$   $k$   $l$ ) löscht aus, wenn  $h + k$  ungerade ist.

( $h$  0  $l$ ) löscht aus, wenn irgendein Index ungerade ist.

Eigensymmetrie der Moleküle: Um die Raumgruppe des Veronals aufzusuchen, wird Gebrauch gemacht von der Bestimmung der Kristallklasse, den Auslöschungen, die durch die Symmetrie des Feinbaues bedingt sind, und der Kenntnis der Konstitution des Mole-

küls. Diese ist durch Synthese und chemisches Verhalten des Veronals sichergestellt und erlaubt, folgende Aussagen über die mögliche Eigensymmetrie des Moleküls zu machen. Das Molekül kann enthalten:

1. kein Symmetriezentrum.  $C_1$ ,  $C_{2h}$  ausgeschlossen,
2. nur eine Digyre.  $C_2$  möglich,  $V$  ausgeschlossen,
3. eine oder zwei aufeinander senkrechte Spiegelebenen:  $C_s$  und  $C_{2v}$  möglich,  $V_h$  ausgeschlossen.

Es ist denkbar, dass zwei Veronalmoleküle sich zu einem Gebilde von der Symmetrie  $V$  und  $V_h$  zusammenlagern, was aber aus chemischen Gründen unwahrscheinlich und im Hinblick auf die Abmessungen des Moleküls und des Elementarkörpers unmöglich ist.

Bestimmung der Raumgruppe: Sie erfolgt nach der Methode per exclusionem. Die auftretenden Interferenzen schliessen alle Raumgruppen aus bis auf  $V_h^{17}$  und  $V_h^{19}$ , wenn die Gitterkomplexe keinen speziellen Charakter haben. Ist das jedoch der Fall, so lässt nach E. BRANDENBERGER<sup>1)</sup> die nachgewiesene Auswahlregel  $[1 + e^{\pi i(h+k)}]$  noch folgende Raumgruppen zu:  $V_h^4$ ,  $V_h^9$ ,  $V_h^{13}$  und  $V_h^{16}$ . Es gibt in diesen Raumgruppen jedoch keine Anordnung, die beide Auslöschungsgesetze verlangen würde und mit der möglichen Eigensymmetrie des Moleküls verträglich wäre. Es bleibt also nur noch zwischen  $V_h^{17}$  und  $V_h^{19}$  zu entscheiden.  $V_h^{19}$  ist auszuschliessen, da sie entweder zwei Symmetriehauptgruppen  $V_h$  oder  $4C_{2h}$  verlangt, die auf Grund der Ableitung aus der Konstitution des Moleküls nicht möglich sind (S. 283). Ausserdem verlangt  $V_h^{19}$  nur die Auslöschung von  $hkl$ , wenn  $h+k$  ungerade ist, nicht aber  $h0l$ , wenn irgendein Index ungerade ist. Es bleibt also nur noch Raumgruppe  $V_h^{17}$  übrig, die mit allen Befunden im Einklang steht. Ihre Röntgeneigenschaften sind nach P. NIGGLI<sup>2)</sup> charakterisiert: Bipyramiden mit der Summe zweier bestimmter Indices =  $2i$  besitzen normale Röntgenperiode und doppelte Belastung, die übrigen aber  $R = \frac{d}{2}$  und einfache Belastung. Alle drei Pinakoide zeigen bei vierfacher Belastung eine nur halbprimitive Röntgenperiode. In einer Prismenzone treten nur  $R = \frac{d}{2}$  auf, in den beiden anderen auch  $R = d$ .

<sup>1)</sup> E. BRANDENBERGER, Z. Krist. 68, 330. 1928.    <sup>2)</sup> P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 497. Leipzig 1919.

Die Symmetrie der Raumgruppe  $V_h^{17}$ :

- Parallel (1 0 0) 1. Spiegelebenen durch:  $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ 0$ .  
 2. Orthogleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente  $\frac{b}{2}$ ) durch:  $\frac{1}{4}\ 0\ 0, \frac{3}{4}\ 0\ 0$ .
- Parallel (0 1 0) 1. Paragleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente  $\frac{a}{2} + \frac{c}{2}$ ) durch:  $0\ \frac{1}{4}\ 0, 0\ \frac{3}{4}\ 0$ .  
 2. Paragleitspiegelebenen (mit der Gleitkomponente  $\frac{a}{2}$ ) durch:  $0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ 0$ .
- Parallel (0 0 1) Spiegelebenen durch:  $0\ 0\ \frac{1}{4}, 0\ 0\ \frac{3}{4}$ .
- Parallel [1 0 0] 1. Digyren durch:  $0\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$ .  
 2. Helicodigyren durch:  $0\ \frac{1}{4}\ 0, 0\ \frac{3}{4}\ 0, 0\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}$ .
- Parallel [0 1 0] 1. Digyren durch:  $0\ 0\ \frac{1}{4}, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}, 0\ 0\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ 0\ \frac{3}{4}$ .  
 2. Helicodigyren durch:  $\frac{1}{4}\ 0\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\ 0\ \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\ 0\ \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\ 0\ \frac{1}{4}$ .
- Parallel [0 0 1] 1. Helicodigyren durch:  $0\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ 0$ .  
 2. Helicodigyren durch:  $\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0$ .

Symmetriezentren in:

$$0\ 0\ 0, 0\ 0\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{2}\ 0\ 0, \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}, 0\ \frac{1}{2}\ 0, 0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2},$$

$$\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ 0, \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}.$$

Koordinatenanfangspunkt im Schnittpunkt einer Helicodigyre [0 0 1] mit einer Digyre [1 0 0].

Symmetriehauptgruppen und spezielle Punktlagen: Die Raumgruppe  $V_h^{17}$  lässt zunächst drei Punktlagen ohne Freiheitsgrad zu  $4C_{2h}$ ,  $4C_{2h}$ ,  $8C_i$ , die aber auszuschliessen sind, da das Molekül des Veronals kein Symmetriezentrum haben kann. Ausserdem ist nur noch eine Symmetriehauptgruppe mit der Zähligkeit 4 und der Eigensymmetrie  $C_{2v}$  zulässig, deren Punktlage einen Freiheitsgrad in Richtung [0 1 0] hat. Da das Molekül die Eigensymmetrie  $C_{2v}$  haben kann und sich vier Moleküle im Elementarkörper befinden, ist die spezielle Punktlage eindeutig bestimmt. Die Moleküle des Veronals sind selbst Symmetriehauptgruppen, sie haben die Eigensymmetrie  $C_{2v}$ , ihre Punktlage ist vierzählig. Da in den speziellen Punktlagen der Symmetriehauptgruppen die Schwerpunkte der Moleküle lokalisiert werden können, ergeben sich als deren Koordinaten:

$$Ou\ \frac{1}{4},\ O\bar{u}\ \frac{3}{4}$$

$$\frac{1}{2},\ u + \frac{1}{2},\ \frac{1}{4},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2} - u, \frac{4}{3}.$$



Modellmässige Deutung: Um zu einer modellmässigen Vorstellung vom feinstrukturellen Aufbau des kristallisierten Veronals zu gelangen, muss zunächst das Modell des Moleküls ermittelt werden entsprechend seiner Eigensymmetrie  $C_{2v}$ , die gegeben ist durch zwei aufeinander senkrecht stehende Spiegelebenen, die sich in einer Digyre schneiden. Diese Symmetriebedingung erfüllt das Molekül, wenn die den Ring bildenden Kohlenstoff- und Stickstoffatome sowie die mit ihnen verbundenen Sauerstoff- (und Wasserstoff-)atome in einer Ebene liegen, die mit Ringebene bezeichnet wird und eine Spiegelebene darstellt. Dass die Harnstoffgruppe die Symmetrie  $C_{2v}$  hat, ist bereits von St. B. HENDRICKS<sup>1)</sup> nachgewiesen worden.

Die zweite zur Ringebene senkrechte Spiegelebene kann nur durch die Harnstoffcarbonylgruppe und die Diäthylkohlenstoffgruppe gelegt

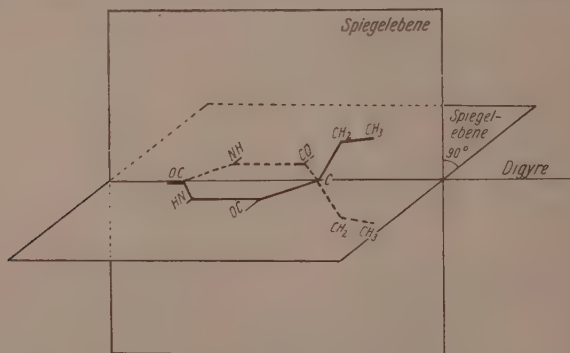


Fig. 1. Bau des Veronalmoleküls, Eigensymmetrie  $C_{2v}$ .

werden. Sie schneidet die Ringebene in der Verbindungslinie der beiden C-Atome, diese Verbindungslinie ist die Digyre (Fig. 1).

Um zu einer modellmässigen Vorstellung des Kristallgitterbaues zu gelangen, verfahren wir folgendermassen: In einem dreidimensionalen, rechtwinkligen Koordinatensystem konstruieren wir ein rhombisches Punktgitter mit den drei für Veronal gefundenen Identitätsperioden als Translationsabstände in den drei Hauptrichtungen. Wir greifen einen beliebigen dieser Punkte heraus und machen ihn zum Koordinatenanfangspunkt für die nun vorzunehmende Lokalisierung der Moleküle. Der Schwerpunkt eines Moleküls I liegt in  $0 \text{ u } \frac{1}{4}$ , wobei

<sup>1)</sup> St. B. HENDRICKS, J. Am. chem. Soc. 50, 2455. 1928.

der Wert des Parameters  $u$  zunächst unbekannt ist. Die Eigendigyre des Moleküls muss mit der Digyre der Raumgruppe parallel  $[0\ 1\ 0]$  durch  $0\ 0\ \frac{1}{4}$  zusammenfallen. Nun muss entschieden werden, ob die „Ringebe“ in der Spiegelebene parallel  $(1\ 0\ 0)$  durch  $0\ 0\ 0$  oder in der Spiegelebene parallel  $(0\ 0\ 1)$  durch  $0\ 0\ \frac{1}{4}$  liegt. In der Ebene parallel  $(1\ 0\ 0)$  kann sie nicht liegen, da die Identitätsperiode in der Richtung senkrecht dazu nur  $7.1\ \text{\AA}$  beträgt und die Fläche  $(0\ 0\ 1)$  zentriert ist. In dieser Fläche ist zur Aufnahme der beiden Diäthylgruppen des ersten Moleküls (die ja in dieser Ebene liegen müssten) und der Harnstoffcarbonylgruppe des zentrierenden Moleküls nebeneinander nicht genügend Platz. Die Gruppen müssten aber nebeneinander untergebracht sein, da die Identitätsperiode in Richtung  $[0\ 1\ 0]$  nur  $14.4\ \text{\AA}$  beträgt und das Ausmass des Moleküls in Richtung seiner Digyre zumindest  $9\ \text{\AA}$  beträgt. Nachdem also diese Möglichkeit aus Gründen der Raumbeanspruchung mit Bestimmtheit ausgeschlossen werden muss, bleibt nur noch die zweite Möglichkeit.

Die „Ringebe“ des Moleküls fällt in die Spiegelebene parallel zu  $(0\ 0\ 1)$ . Bei dieser Anordnung ist für die Aufnahme aller Teile des Moleküls hinreichend Raum vorhanden. Die Längsausdehnung fällt in die Richtung  $[0\ 1\ 0]$  mit der Identitätsperiode  $14.4\ \text{\AA}$ . Die zweitgrößte Dimension des Ringes — zwischen den beiden Malonsäurecarbonylsauerstoffatomen — etwa  $6.5\ \text{\AA}$ , fällt in die Richtung  $[1\ 0\ 0]$  mit der Identitätsperiode  $J_a = 7.1\ \text{\AA}$ , die Äthylgruppen breiten sich in der Ebene parallel  $(1\ 0\ 0)$  aus, wobei ihnen in Richtung  $[0\ 0\ 1]$   $9.7\ \text{\AA}$  zur Verfügung stehen. Auch durch die Flächenzentrierung der Basis stören sich die Moleküle nicht. Für die geschilderte Anordnung sprechen auch die Intensitätseffekte der Röntgendiagramme. Die in zweiter, vierter und sechster Ordnung auftretenden Interferenzen von  $0\ 0\ 1$  zeigen normalen Intensitätsabfall.

Damit ist Molekül I bis auf die Bestimmung von  $u$  endgültig lokalisiert. Zu Molekül II gelangt man durch die Translation  $\frac{a}{2} + \frac{b}{2}$  (Basisflächenzentrierung). Durch Ausführung der Translationen  $J_a$  und  $J_b$  mit der Gruppe der Moleküle I und II ergibt sich das Netzgitter in der Ebene parallel  $(0\ 0\ 1)$  durch  $0\ 0\ \frac{1}{4}$ , wie es durch Fig. 2 zur Darstellung gelangt. Die Lage des Moleküls III kann durch die Schraubung des Moleküls I längs der Helicodigyre parallel  $[0\ 0\ 1]$  durch  $0\ 0\ 0$  gewonnen werden. Die Lage von IV in gleicher Weise durch Schraubung von II längs der Helicodigyre durch  $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0$ . Durch

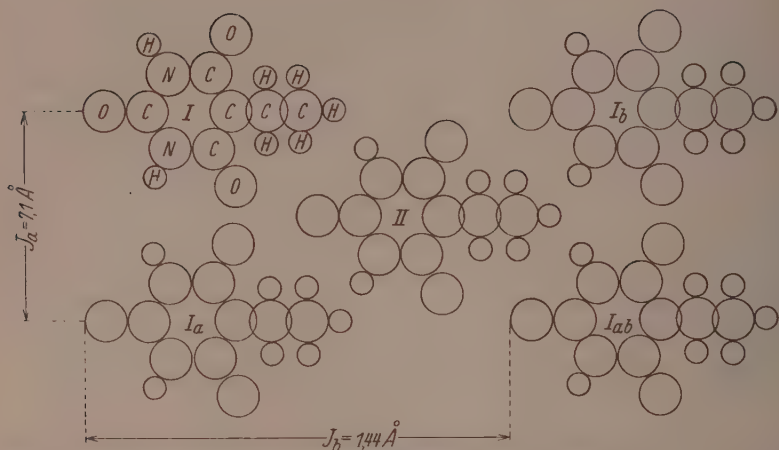


Fig. 2. Schnitt durch das Veronalmodell parallel (001) durch  $00\frac{1}{4}$ . Die Äthylgruppen sind auf die Schnittebene projiziert worden.

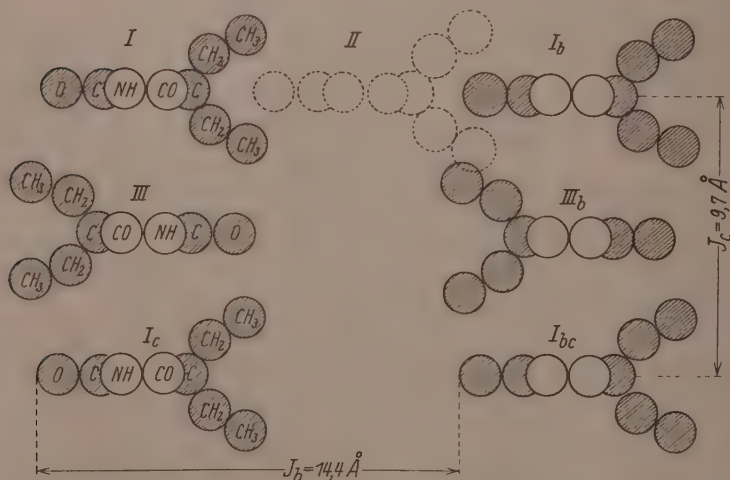


Fig. 3. Schnitt durch das Veronalmodell parallel (100) durch 000.  $NH$ - und  $CO$ -Gruppen sind auf die Schnittebene projiziert worden. Die gestrichelte Figur gibt die Projektion des basisflächenzentrierenden Moleküls II auf die Schnittebene an. Die schraffierten Atome liegen in der Schnittebene.

Wiederholung der Schraubungen ergeben sich die zu I bzw. II translatorisch identischen Moleküle. Durch Ausführung der Translation  $J_c$  und  $J_b$  mit der Gruppe der Moleküle I und II gelangt man zu dem Netzgitter in der Ebene parallel (1 0 0) durch 0 0 0 (Fig. 3). Durch Anwendung der Translationen  $J_a$ ,  $J_b$  und  $J_c$  auf die Gruppe der Moleküle I, II, III und IV entsteht das ganze räumliche Molekülgitter, das allen Symmetrieforderungen entspricht, die die Raumgruppe  $V_h^{17}$  stellt. Die Bestimmung des Zahlenwertes für  $u$  durch Auswertung der Intensitäten der Röntgeninterferenzen erscheint bei der grossen Zahl streuender Atome im Elementarkörper aussichtslos. Einen Anhaltspunkt für seine Grösse gibt folgende Überlegung. Wie Fig. 3 zeigt, ragen die Äthylgruppen tief in die Fläche (1 0 0) hinein und umschliessen die Harnstoffcarbonylgruppe des kantenzentrierenden Moleküls. Die räumlichen Verhältnisse erlauben nicht, dass das Carbonylsauerstoffatom zwischen den Methylgruppen liegt, wahrscheinlich liegt es zwischen den Methylengruppen. Ist das der Fall, so überdecken sich die Ringe der Moleküle I und III, gegeneinander um  $180^\circ$  gedreht, so, dass die  $NH$ -Gruppen des einen über den Malonsäure- $CO$ -gruppen des anderen Moleküls liegen. Damit ist auch die Lage der Moleküle auf [0 1 0], allerdings nicht mit Sicherheit, beschrieben.

Chemische Betrachtung des Gitters: Die geschilderte Anordnung der Moleküle im Gitter dürfte im wesentlichen durch die Bildung der Molekülketten in Richtung der  $c$ -Achse bestimmt werden. Für das Zustandekommen dieser Ketten können wir die Nebenvalenzkräfte verantwortlich machen, die zwischen  $NH$ - und  $CO$ -Gruppen benachbarter Moleküle abgesättigt werden. Hierfür spricht, dass das Kristallisationsvermögen erlischt, wenn die Wasserstoffatome der  $NH$ -Gruppen durch Äthylgruppen ersetzt werden. Sowohl den  $NH$ - als auch den Malonsäure- $CO$ -Gruppen kommt die Koordinationszahl 2 zu. Die durch die koordinative Absättigung der Nebenvalenzkräfte erzeugten Molekülketten lagern sich unter Wirkung VAN DER WAALSscher Kräfte zu dem basiszentrierten rhombischen Raumgitter zusammen.

#### Zusammenfassung.

1.  $C$ -Diäthylbarbitursäure kristallisiert rhombisch-bipyramidal, Translationsgruppe  $I''_0$ , Raumgruppe  $V_h^{17}$ , vier Moleküle befinden sich im Elementarkörper mit den Abmessungen:  $J_a = 7.11 \text{ \AA}$ ,  $J_b = 14.4 \text{ \AA}$ ,  $J_c = 9.7 \text{ \AA}$ . Die Molekülsymmetrie ist  $C_{2v}$ .

2. Auf Grund der Befunde und einer eingehenden Diskussion nach der Methode per exclusionem wird eine modellmässige Vorstellung vom Gitterbau des Veronals entwickelt.

3. Das Zustandekommen des Gitterbaues wird zurückgeführt auf die durch Absättigung von Nebenvalenzkräften bedingte Bildung von Molekülketten, die sich durch Wirkung von Molekularattraktionskräften zum Raumgitter aneinanderlagern.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft bin ich für die Bereitstellung von Röhrenmaterial, der Firma Schering-Kahlbaum für eine Zuwendung zugunsten unserer Röntgeneinrichtung zu herzlichem Dank verpflichtet.



## Hochverdünnte Flammen von Alkalimetalldämpfen mit Halogenwasserstoffen.

Von

Géza Schay.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.)

(Vorgelegt der ungarischen Akademie der Wissenschaften am 17. 11. 1930.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 10. 30.)

Nach der Methode der hochverdünnten Flammen wird nachgewiesen, dass bei den Reaktionen von Natriumdampf mit den Halogenwasserstoffen  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$  und den entsprechenden Reaktionen von Kaliumdampf die primären Umsetzungen (z. B.  $Na + HCl = NaCl + H$ ) trägheitslose Elementarreaktionen sind in dem Sinne, dass sie, falls exotherm, bei jedem Zusammenstoß der Reaktionspartner eintreten, in der endothermen Richtung aber eine Aktivierungswärme besitzen, die der negativen Wärmetönung gleich ist. Die Natriumflammen emittieren die  $D$ -Linien; diese Lichtemission ist teilweise auf die nach dem Schema  $H + HCl = H_2 + Cl$  entstehenden Halogenatome zurückzuführen, zum Teil wird sie aber wahrscheinlich durch die Reaktion  $H + NaH = H_2 + Na$  verursacht.

Die bisherigen Mitteilungen über hochverdünnte Flammen befassen sich eingehend mit zwei Gruppen von Gasreaktionen, nämlich mit den Reaktionen von Alkalimetalldämpfen 1. mit den Halogenen  $Cl_2$ ,  $Br_2$  und  $J_2$  und 2. mit den flüchtigen Quecksilberhalogeniden  $HgCl_2$  und  $HgBr_2$ <sup>1)</sup>. Die vorliegende Arbeit fügt diesen beiden Gruppen eine dritte hinzu, und zwar die Reaktionen von Natrium- und Kaliumdampf mit den Halogenwasserstoffen  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$ .

Die Untersuchungsmethodik der hochverdünnten Flammen ist dadurch charakterisiert, dass man die Reaktionspartner bei so geringen Drucken miteinander zusammenbringt, dass die mittlere freie Weg-

<sup>1)</sup> Siehe die Veröffentlichungen von POLANYI und Mitarbeitern seit 1925, und zwar: H. BEUTLER und M. POLANYI, Naturw. 13, 711. 1925. H. BEUTLER, St. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Naturw. 14, 164. 1926. H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. Physik 47, 379. 1928. St. v. BOGDANDY und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 1, 21. 1928. M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 30. 1928. H. OOTUKA und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 62. 1928. 1, 68. 1928. H. OOTUKA, Z. physikal. Ch. (B) 7, 407 und 421. 1930. Eine zusammenfassende Darstellung findet sich bei G. SCHAY, Hochverdünnte Flammen, in Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 1930, Bd. 21.

länge der Gasmoleküle grösser oder zumindest nicht nennenswert kleiner ist als der Durchmesser des zur Erzeugung der Flammen benutzten Reaktionsrohres. Bei dem verwendeten Rohrdurchmesser von etwa 3 cm ist dies das Druckgebiet unterhalb von etwa  $1 \cdot 10^{-2}$  mm Hg. Bei diesen Drucken betragen die freien Weglängen der Gasmoleküle mehrere Zentimeter, so dass die beiden in der Flamme gegeneinander strömenden Reaktionspartner auf einer Strecke ab-reagieren, die mehrere Zentimeter beträgt, auch dann, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit die denkbar grösste ist, indem jeder Zusammenstoss zwischen Molekülen der miteinander reagierenden Gase zur Umsetzung führt. Wenn nur ein Bruchteil der Zusammenstösse erfolgreich ist, so zeigt sich dies in einer entsprechend grösseren Ausdehnung der Flamme, so dass man mit der Ausmessung der Flammenlänge ein Mittel in die Hand bekommt, die Geschwindigkeit auch der schnellsten Gasreaktionen zu bestimmen. Diese Geschwindigkeitsbestimmung bei den Reaktionen der Alkalimetalle mit den Halogenwasserstoffen bildet den ersten Teil der vorliegenden Untersuchungen.

Die bisher als hochverdünnte Flammen untersuchten Reaktionen zeichnen sich durch eine besondere Eigenschaft aus, indem sie alle Chemilumineszenzen erzeugen, welche gerade im hochverdünnten Zustand besonders kräftig sind, da den in der Reaktion entstehenden angeregten Teilchen genügend Zeit zur Ausstrahlung zur Verfügung steht, bevor sie durch Zusammenstösse energetisch entwertet würden. Die Bestimmung der Stärke und der Verteilung des Lichtes längs der Flammenzone, in Verbindung mit der Verteilung des chemischen Umsatzes, ergab die Möglichkeit, den ganzen Reaktions- und Leuchtmechanismus aufzuklären. Auch die hier zu besprechende Gruppe von Reaktionen erzeugt Chemilumineszenzen, deren Behandlung der zweite Teil der Arbeit gewidmet ist. Eine der Reaktionen dieser Gruppe ist schon von H. BEUTLER und M. POLANYI kurz beschrieben worden<sup>1)</sup>, es ist die Reaktion  $\text{Na} + \text{HCl}$ . Sie fanden, dass bei einer Temperatur von etwa 300° C etwa jeder 300. Zusammenstoss der Reaktionspartner wirksam sein mag, und dass die Flamme die D-Linien des Natriums emittiert. Die gefundene kleine Reaktions-trägheit wurde auf die in geringem Betrage negative Wärmetönung der Reaktion zurückgeführt, als wahrscheinliche Ursache des Leuchtens die Rekombination der H-Atome angesehen.

---

<sup>1)</sup> H. BEUTLER und M. POLANYI, Naturw. 13, 711. 1925 und Z. Physik 47, 379. 1928.

### I. Die Reaktionsgeschwindigkeit.

Bezeichnen wir für das folgende das Alkalimetallatom im allgemeinen mit  $M$ , den Halogenwasserstoff mit  $HX$ , so besteht die primäre Reaktion von Alkalimetалldampf mit einem Halogenwasserstoff in der Umsetzung:



Die  $H$ -Atome, die nach dieser Gleichung entstehen, müssen auf irgendeine Weise weiter reagieren, hauptsächlich unter Bildung von  $H_2$ ; hierauf wollen wir jedoch erst im zweiten Teil näher eingehen. Die angeschriebene erste Reaktionsstufe kann nämlich gesondert betrachtet werden, da sie allein alkalihalogenidbildend ist und somit zu einer Niederschlagsbildung führt, aus deren Ausmessung die Geschwindigkeit dieses Teilprozesses für sich bestimmt werden kann<sup>1)</sup>. Es wird angenommen, dass die Umsetzung  $M + HX$  eine homogene Gasreaktion ist, dies wird aber erst in der nachfolgenden Mitteilung von H. v. HARTEL bewiesen.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit unserer Umsetzungen erfolgte nach denselben Prinzipien, wie sie von BEUTLER und POLANYI zuerst angewendet und in den weiteren Arbeiten über hochverdünnte Flammen wiederholt beschrieben sind: durch Ausmessung der Verteilung des sich bildenden Alkalihalogenidniederschlages längs der Reaktionszone. Wie früher, wurden auch diesmal zwei Arten von Flammen hergestellt: 1. Flammen im einfachen Rohr, bei denen die beiden Reaktionspartner von den entgegengesetzten Enden des Reaktionsrohres her aufeinander zuströmen und sich in der Flamme gegenseitig vollkommen aufzehren; 2. Düsenflammen, bei denen in die Mitte eines das Reaktionsrohr ausfüllenden überschüssigen Alkalimetалldampfstromes der andere Reaktionspartner durch eine enge Düse eingeführt wird. Die Partialdrucke sind so gewählt, dass für

---

<sup>1)</sup> Es sei hier aber erwähnt, dass die  $H_2$ -Bildung in der Versuchsmethodik insofern zu berücksichtigen ist, als man dafür zu sorgen hat, dass keine zu grosse Ansammlung des gebildeten  $H_2$  in dem Reaktionsrohr stattfindet, da eine solche als Fremdgasumischung zu der Flamme zu betrachten wäre, die die charakteristischen Strömungsverhältnisse in der Flamme stören würde. Um den Wasserstoffdruck in dem Reaktionsrohr nicht höher als wenige Tausendstel Millimeter werden zu lassen, musste eine grosse LEYBOLDsche Stahlpumpe verwendet werden, an die das Reaktionsrohr mit einer möglichst kurzen Vakuumleitung von 4 cm lichter Weite angeschlossen war.

die Berechnung der Strömungsverhältnisse die KNUDSENSchen Gleichungen zu benutzen sind. Der Übersichtlichkeit halber sei hier der Gang der Berechnungen kurz wiederholt, um so mehr, als für den gerade vorliegenden Fall die früheren Ableitungen einigermaßen modifiziert werden müssen.

Bei ungestörter Strömung gilt im KNUDSENSchen Gebiet für jeden Rohrabschnitt und je ein einheitliches strömendes Gas:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{dp}{dx} = Q, \quad (1)$$

wo  $p$  den Partialdruck in einem Rohrquerschnitt in Bar gerechnet,  $x$  die Rohrlänge in Zentimeter,  $Q$  die pro Sekunde durch einen Querschnitt des Rohres strömende Menge in Molen und  $K$  den Strömungswiderstand des Rohres bedeuten. Für ein zylindrischen Rohr vom Durchmesser  $d$  ist der Strömungswiderstand:

$$K = \frac{6}{d^3} \sqrt{\frac{MR T}{2\pi}}, \quad (2)$$

für eine Substanz vom Molekulargewicht  $M$ , bei der absoluten Temperatur  $T$  ( $R$  ist die Gaskonstante  $= 83 \cdot 15 \cdot 10^6$  erg/Grad).

In der Reaktionszone ist die Gleichung (1) ebenfalls gültig, nur muss man in Betracht ziehen, dass die durchströmende Menge  $Q$  sich von einem Querschnitt zum anderen ändert, da zwischen den beiden Querschnitten ein Teil durch die chemische Umsetzung verbraucht wird. Ist  $u$  die Verteilungsfunktion des sekundlichen Umsatzes längs der Reaktionszone, so ist:

$$\frac{dQ}{dx} = u, \quad (3)$$

und weiter:

$$\frac{1}{K} \cdot \frac{d^2 p}{dx^2} - u = 0. \quad (4)$$

Der Druck eines der Komponenten als Funktion der Rohrlänge ergibt sich mithin durch zweimalige Integration der  $u$ -Kurve:

$$p(x) = K \int dx \int u dx.$$

Die  $u$ -Funktion ist experimentell durch die Niederschlagsverteilung längs der Reaktionszone gegeben. Es sei kurz daran erinnert, dass die angeschriebenen Gleichungen ausserhalb der Reaktionszone ( $u = 0$ ) zu einem linearen Druckverlauf führen, während in der Reaktionszone selbst eine Krümmung auftritt, deren Grösse in jedem Längenelement durch den entsprechenden  $u$ -Wert gegeben ist.

Um aus der gemessenen  $u$ -Funktion die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion abzuleiten, hat man noch die bimolekulare Geschwindigkeitsgleichung anzusetzen:

$$u = kqp_1p_2, \quad (5)$$

wo  $k$  die Geschwindigkeitskonstante (gerechnet in Molen pro Sekunde und Kubikzentimeter bei der Druckeinheit von 1 Bar),  $q$  den Rohrquerschnitt,  $p_1$  und  $p_2$  die Drucke von  $M$  und  $HX$  in Bar bedeuten.

Bei den Flammen im einfachen Rohr hat man für beide Reaktionspartner je eine Gleichung der Form (4) anzusetzen, die gleichzeitig gelten:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{K_1} \cdot \frac{d^2 p_1}{dx^2} - kqp_1p_2 &= 0 \\ \frac{1}{K_2} \cdot \frac{d^2 p_2}{dx^2} - kqp_1p_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Dieses Differentialgleichungssystem lässt sich nicht rechnerisch auflösen, BEUTLER und POLANYI sind aber durch ein graphisches Verfahren zu folgender Lösung gelangt<sup>1)</sup>:

$$k = \frac{27}{B^3} \cdot \frac{1}{qUK_1K_2}, \quad (7)$$

wo  $B$  die Halbwertsbreite der experimentell gefundenen  $u$ -Funktion (die sich theoretisch sowohl als auch experimentell zu einer symmetrischen Glockenkurve ergibt),  $U$  das Integral  $\int u dx$ , also die gesamte pro Sekunde umgesetzte Menge bedeutet.

Die Auswertung der Niederschlagsverteilung der Düsenflammen geschieht ähnlich, wie es zuerst POLANYI und SCHAY angegeben haben<sup>2)</sup>, auf Grund der vereinfachenden Annahme, dass der Druck  $p_1$  des Alkalimetalldampfes in der ganzen Reaktionszone konstant und zwar gleich dem Wert an der Düsenmündung gesetzt wird. Die tatsächlich

<sup>1)</sup> H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. Physik **47**, 379. 1928. Gegenüber der von ihnen angegebenen Gleichung (10) fehlt in unserer Gleichung (7) in dem Nenner eine 2, weil bei der von ihnen behandelten Reaktion zwei  $Na$ -Atome mit einem  $Cl_2$ -Molekül reagieren, während in unserem Falle nur ein  $Na$ -Atom auf ein  $HCl$ -Molekül entfällt. Es sei ferner erwähnt, dass die Gleichungen (6) in unserem Falle nicht exakt gültig sind, da, wie später zu erörtern sein wird, die in der Reaktion entstehenden  $H$ -Atome teilweise mit dem  $HX$  reagieren, so  $HX$  auch durch diese Nebenreaktion verzehrt wird. Die dabei entstehenden wenigen  $X$ -Atome reagieren zum grössten Teil mit  $M$  weiter und ersetzen damit sozusagen das verschwundene  $HX$ . Aus diesem Grunde erscheint die Vernachlässigung dieser Nebenreaktionen im obigen Zusammenhang als zulässig.

<sup>2)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) **1**, 30. 1928.



vorhandene Abweichung von diesem Ansatz, indem  $p_1$  von der Düse aus gerechnet nach der einen Seite hin etwas zu-, nach der anderen aber abnimmt, wird dadurch ausgeglichen, dass man über die beiden Äste der gefundenen Verteilungskurven mittelt. Unter der Voraussetzung:

$$p_1 = \text{const}$$

hat man nur eine Gleichung der Form (4), und zwar für  $p_2$ , anzuschreiben:

$$\frac{1}{K_2} \cdot \frac{d^2 p_2}{dx^2} - kq p_1 p_2 = 0$$

und ihre Lösung lautet:

$$p_2 = C \cdot e^{-\alpha x}; \quad \alpha = \sqrt{K_2 k q p_1}. \quad (8)$$

Eingesetzt in die Definitionsgleichung von  $u$  ergibt sich:

$$u = C' \cdot \alpha^2 \cdot e^{-\alpha x}. \quad (9)$$

Die  $u$ -Kurve fällt also nach einer  $e$ -Potenz ab, aus deren Exponenten  $k$  zu berechnen ist. Den Exponenten  $\alpha$  entnimmt man den Experimenten am besten, wenn man die  $u$ -Kurve logarithmisch aufträgt. Man erhält dann zwei Gerade, deren Neigung unmittelbar je einen Wert für  $\alpha$  ergibt, von denen man dann den Mittelwert zur Berechnung von  $k$  verwendet.

Die Ergebnisse der Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt, ferner zeigen die Fig. 1 bis 4 je ein Versuchsbeispiel. Vergleicht man die  $k$ -Werte, die man aus der Ausmessung der beiden Arten von Flammen (Flammen im einfachen Rohr und Düsenflammen) aus der Niederschlagsverteilung für ein und dieselbe Reaktion erhält, so findet man, dass die Übereinstimmung nur bei den Reaktionen  $Na + HCl$ ,  $Na + HBr$  und  $K + HCl$  eine befriedigende ist, während bei den übrigen drei Reaktionen die Flammen im einfachen Rohr eine viel grössere Reaktionsgeschwindigkeit ergeben als die Düsenflammen. Man erkennt, dass es die drei Reaktionen mit der höchsten Geschwindigkeit sind, bei denen die Abweichungen auftreten und dieser Umstand gibt einen Anhaltspunkt zu ihrer Erklärung. Schon bei der Erörterung der Alkali-Halogendüsenflammen haben POLANYI und SCHAY<sup>1)</sup> darauf hingewiesen, dass sich ihre Niederschlagskurve zur Auswertung nicht eignet, da an der Düsenmündung eine Störungszone auftritt, die sich auf einige Zentimeter erstreckt und so bei den schnellsten Reaktionen den wesentlichen Teil der theoretischen  $u$ -Kurve in sich begreift.

1) M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 51. 1928.

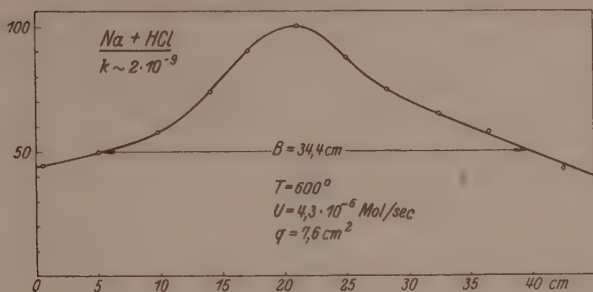


Fig. 1.

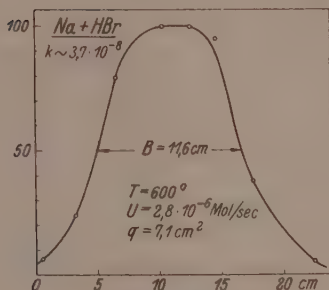


Fig. 2.

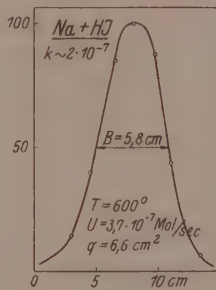


Fig. 3.

Fig. 1, 2 und 3. Niederschlagsverteilung der Flammen im einfachen Rohr von  $\text{Na} + \text{HCl}$ ,  $\text{Na} + \text{HBr}$  und  $\text{Na} + \text{HI}$ . Man sieht den auffallenden Unterschied in der Breite der Kurven, der den verschiedenen Werten der Geschwindigkeitskonstante  $k$  entspricht.

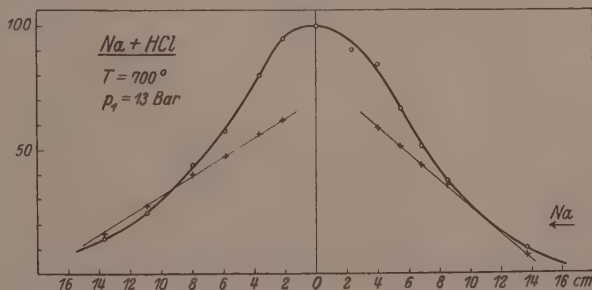


Fig. 4. Niederschlagsverteilung einer Düsenflamme von  $\text{Na} + \text{HCl}$  (—o—). In die Figur sind auch die Logarithmen der einzelnen Messpunkte eingetragen (in willkürlichen Einheiten); man sieht, dass ihre Verbindung zwei Gerade gibt (---), eine für jeden Kurvenast, aus deren Neigungen sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante berechnen lässt.

Tabelle 1.

Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$ , berechnet aus der Niederschlagsverteilung von Düsenflammen.

Reaktion	Vers.-Nr.	$T^\circ$	$p_1$ Bar	$k$
$Na + HCl$	9	600	22.6	$0.88 \cdot 10^{-9}$
	10	600	15.8	$1.20 \cdot 10^{-9}$
	11	600	9.5	$1.44 \cdot 10^{-9}$
	12	600	16.2	$1.23 \cdot 10^{-9}$
	13	600	32.0	$0.91 \cdot 10^{-9}$
	14	600	22.8	$0.91 \cdot 10^{-9}$
	15	600	25.5	$0.85 \cdot 10^{-9}$
	Mittel: $1 \cdot 10^{-9}$			
	16	700	17.3	$1.33 \cdot 10^{-9}$
	18	700	25.3	$2.63 \cdot 10^{-9}$
$Na + HBr$	19	700	12.9	$3.56 \cdot 10^{-9}$
	20	700	18.9	$4.03 \cdot 10^{-9}$
	Mittel: $3 \cdot 10^{-9}$			
	25	600	17.4	$1.63 \cdot 10^{-8}$
$Na + HBr$	26	600	8.7	$1.61 \cdot 10^{-8}$
	Mittel: $1.6 \cdot 10^{-8}$			
$Na + HJ$	38	600	18.5	$5.35 \cdot 10^{-8}$
$K + HCl$	—	600	6.7	$2.96 \cdot 10^{-8}$
$K + HBr$	40	600	9.5	$4.10 \cdot 10^{-8}$
$K + HJ$	37	600	10.2	$5.10 \cdot 10^{-8}$

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$ , aus der Halbwertsbreite der Niederschlagskurven von Flammen im einfachen Rohr.

Reaktion	Vers.-Nr.	$T^\circ$	$q$ in $cm^2$	$U$	$B$ in $cm$	$k$
$Na + HCl$	41	600	7.6	$4.3 \cdot 10^{-6}$	34.4	$2 \cdot 10^{-9}$
	42	700	7.6	$5.5 \cdot 10^{-6}$	27.2	$3 \cdot 10^{-9}$
$Na + HBr$	30	600	7.1	$4.6 \cdot 10^{-6}$	8.5	$3.5 \cdot 10^{-8}$
	32	600	7.1	$2.8 \cdot 10^{-6}$	11.6	$3.7 \cdot 10^{-8}$
$Na + HJ$	33	600	6.6	$3.7 \cdot 10^{-6}$	5.8	$2.0 \cdot 10^{-7}$
	34	600	7.1	$4.0 \cdot 10^{-6}$	4.8	$2.8 \cdot 10^{-7}$
	43	600	7.6	$4.4 \cdot 10^{-6}$	6.0	$2.1 \cdot 10^{-7}$
$K + HCl$	22	600	7.1	$5.5 \cdot 10^{-6}$	8.0	$4.6 \cdot 10^{-8}$
$K + HBr$	29	600	6.6	$3.7 \cdot 10^{-6}$	6.3	$1.7 \cdot 10^{-7}$
	31	600	6.6	$5.5 \cdot 10^{-6}$	5.8	$1.5 \cdot 10^{-7}$
$K + HJ$	35	600	6.6	$3.3 \cdot 10^{-6}$	3.7	$8.0 \cdot 10^{-7}$
	36	600	6.6	$3.1 \cdot 10^{-6}$	3.7	$8.5 \cdot 10^{-7}$

Hinzu tritt auch der sogenannte Streueffekt, der bewirkt, dass sich die  $MX$ -Moleküle in einer etwas breiteren Zone niederschlagen als in der sie entstehen. Bei den schnellsten Reaktionen wird man also nur die an den Flammen im einfachen Rohr gewonnenen Resultate als richtig anzusehen haben.

Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind durchwegs bei der Temperatur  $600^\circ$  abs. bestimmt, bei der Reaktion  $Na + HCl$  ausserdem auch noch bei  $700^\circ$  abs. Berechnet man die Stosszahlen zwischen  $M$ -Atomen und  $HX$ -Molekülen, bei Annahme eines durchschnittlichen Stossdurchmessers von  $3.6 \cdot 10^{-8}$  cm. nach der gaskinetischen Formel<sup>1)</sup>:

$$z = 2\sqrt{2\pi} \cdot d^2 \cdot \sqrt{RT} \cdot \sqrt{\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \cdot n_1 n_2,$$

und daraus weiter die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante unter der Annahme, dass jeder Zusammenstoss der Reaktionspartner zur Umsetzung führt, so gelangt man zu den in der Tabelle 3 unter  $k_{\text{gasth}}$  angeführten Werten. Diese sind in der Tabelle mit den tatsächlich gefundenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten verglichen und man

<sup>1)</sup> Siehe z. B. K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme, MÜLLER-POUILLETS Lehrbuch der Physik, Braunschweig 1925. In den bisherigen Mitteilungen über hochverdünnte Flammen ist immer mit einem willkürlich angenommenen durchschnittlichen Durchmesser von  $3 \text{ \AA}$  gerechnet worden. Bei dem heute bereits viel weiter fortgeschrittenen Stand der Untersuchungen scheint es geboten, eine rationelle Abschätzung zu versuchen. Prinzipiell kann dies auf Grund der inneren Reibung erfolgen. Aus ihr ergibt sich für  $HCl$  bei  $0^\circ$  ein Durchmesser von  $4.4 \text{ \AA}$  (nach LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., S. 121). Dieser Wert ist aber auf die Versuchstemperatur umzurechnen, was mit Hilfe der SUTHERLANDSchen Konstante erfolgen kann. Diese ist zwar für  $HCl$  nicht bekannt, aus einem Vergleich mit ähnlichen Stoffen kann man aber einen Wert von etwa 250 bis 300 annehmen, woraus sich dann für  $600^\circ$  abs. der Durchmesser des  $HCl$ -Moleküls zu  $3.6 \text{ \AA}$  berechnet. Bei  $HBr$  und  $HJ$  ist die Grösse der inneren Reibung unbekannt, so dass der Durchmesser auf diese Weise nicht zu bestimmen ist, er wächst aber in der Reihe  $HCl-HBr-HJ$ , jedoch sicherlich nicht in sehr grossem Mass. Wir wollen zwischen den drei Stoffen hier nicht differenzieren, sondern für alle drei Halogenwasserstoffe etwa  $3.8 \text{ \AA}$  setzen. Der Durchmesser des anderen Reaktionspartners des  $Na$  bzw.  $K$  ist aus den Daten der inneren Reibung ebenfalls nicht zu entnehmen. Bei  $Na$  weiss man jedoch, dass die Entfernung der Atomzentren im festen Zustand  $3.8 \text{ \AA}$ , während in den im Dampf vorhandenen  $Na_2$ -Molekülen der Kernabstand  $3.1 \text{ \AA}$  beträgt. Für den Durchmesser des  $Na$ -Atoms wird man also etwa  $3.4 \text{ \AA}$  annehmen können, welcher Wert auch für  $K$  zu verwenden sein wird. Da das in der Gleichung des Textes vorkommende  $d$  gleich der halben Summe der Durchmesser der beiden Stosspartner sein muss, folgt aus den soeben angestellten Überlegungen der angegebene Wert von  $3.6 \text{ \AA}$ .

Tabelle 3. Vergleich der gefundenen Geschwindigkeitskonstanten mit den aus den gastheoretischen Stosszahlen berechneten.

Reaktion	$T^{\circ}$	Wärmetönung in kcal	$k_{\text{gef}}$	$k_{\text{gasth}}$	$k_{\text{gef}}/k_{\text{gasth}}$
$\text{Na} + \text{HCl}$	600	-5.1	$1 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$	0.01
$\text{Na} + \text{HCl}$	700	-5.1	$3 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-8}$	0.04
$\text{Na} + \text{HBr}$	600	-1.6	$2.5 \cdot 10^{-8}$	$9 \cdot 10^{-8}$	0.3
$\text{Na} + \text{HJ}$	600	0	$2 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$	2.5
$\text{K} + \text{HCl}$	600	-2.2	$4 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$	0.5
$\text{K} + \text{HBr}$	600	+1.6	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	2.0
$\text{K} + \text{HJ}$	600	+5.0	$8 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-8}$	11.5

sieht, dass bei der mit etwa 5 kcal endothermen Reaktion  $\text{Na} + \text{HCl}$  bei  $600^{\circ}$  etwa jeder 100., bei  $700^{\circ}$  aber schon etwa jeder 25. Zusammenstoss zur Umsetzung führt; bei den ganz schwach endothermen Reaktionen  $\text{Na} + \text{HBr}$  und  $\text{K} + \text{HCl}$  ist schon etwa jeder zweite bis dritte Zusammenstoss wirksam; bei den beiden Reaktionen  $\text{Na} + \text{HJ}$  und  $\text{K} + \text{HBr}$ , deren Wärmetönung 0 oder ganz schwach positiv ist, führt jeder Zusammenstoss zur Umsetzung, und zwar mit etwas (etwa auf das zweifache des normalen) erhöhtem Wirkungsquerschnitt; bei der ausgesprochen mit etwa 5 kcal exothermen Reaktion  $\text{K} + \text{HCl}$  ist schliesslich der Wirkungsquerschnitt auf ein Vielfaches und zwar auf etwa das 11fache erhöht.

Diese Ergebnisse liefern einen weiteren aufschlussreichen Beitrag zur Kenntnis der trägheitslosen Elementarreaktionen, die in der Umsetzung eines freien Atoms mit einem Molekül, unter Austausch eines der Atome des letzteren, bestehen. Die bisher untersuchten hochverdünnten Flammen lieferten bekanntlich ein umfangreiches Material über solche trägheitslose Reaktionen, indem gefunden wurde, dass alle in den Flammenmechanismen vorkommenden chemischen Elementarvorgänge, die dem angegebenen Reaktionstypus angehören, mit maximaler Stossausbeute (und zwar mit erhöhtem Wirkungsquerschnitt) vor sich gehen. Nun sind aber alle bisher gut bekannten derartigen Elementarvorgänge stark exotherm, es fehlte bisher die direkte experimentelle Bestätigung der Forderung, dass in der endothermen Richtung auch bei Trägheitslosigkeit eine Aktivierungswärme vom Betrage der Wärmetönung vorhanden sein soll. Wohl haben BEUTLER und POLANYI die Reaktion  $\text{Na} + \text{HCl}$  kurz untersucht (siehe S. 292), mit dem Ergebnis, dass die Reaktionsgeschwindigkeit



tatsächlich erheblich unter der gastheoretisch zu berechnenden maximalen liegt, genauere Messungen sind aber von ihnen bei dem damals noch weniger ausgebildeten Stand der Versuchstechnik nicht ausgeführt worden.

Wenn man nach der ARRHENIUS-TRAUTZschen Beziehung:

$$\frac{\text{Zahl der wirksamen Zusammenstösse}}{\text{Zahl der gesamten Zusammenstösse}} = e^{-\frac{A}{RT}}$$

(wo  $A$  die Aktivierungswärme bedeutet) die in der Tabelle 3 enthaltenen Geschwindigkeiten der Reaktion  $Na + HCl$  bei den beiden Versuchstemperaturen ausgewertet, so bekommt man für  $600^\circ$   $A = 5.5$  kcal und für  $700^\circ$   $A = 4.6$  kcal. Bei der Schwierigkeit derartiger Messungen ist das eine befriedigende Übereinstimmung und der gefundene Wert der Aktivierungswärme ist auch gleich der negativen Wärmetönung der Reaktion (5.1 kcal). Die theoretische Forderung erfährt mithin eine gute Bestätigung.

Die übrigen hier untersuchten Reaktionen sind vom Standpunkt der trägheitslosen Reaktionen insofern interessant, als sie den Übergang von negativer zu ausgesprochen positiver Wärmetönung in den verschiedensten Abstufungen verwirklichen. Wie schon oben ausgeführt, ist bei den Reaktionen, die nur eine ganz schwach negative Wärmetönung besitzen, welche die der Versuchstemperatur entsprechende mittlere thermische Translationsenergie nicht wesentlich übersteigt, wohl noch nicht jeder Zusammenstoss, aber doch der grösste Teil wirksam, so dass eben noch eine Andeutung der Notwendigkeit einer Aktivierung vorhanden ist. Die Aktivierungswärme nach dem ARRHENIUS-TRAUTZschen Prinzip berechnen zu wollen, wäre hier unzulässig, da der Ansatz nur richtig ist bei  $A$ -Werten, die gross sind gegenüber der mittleren thermischen Energie. Das Aktivierungsbedürfnis verschwindet vollständig in dem Augenblick, wo die Wärmetönung ins Positive umschlägt ( $Na + HJ$ ), die Stossausbeute wird gleich auf einen den normalen gastheoretischen etwas übersteigenden Wert erhöht. Sobald die Wärmetönung ausgesprochen positiv wird, stellt sich der schon früher immer wieder gefundene sehr stark erhöhte Wirkungsquerschnitt ( $K + HJ$ ) ein.

Die hier gefundenen Reaktionsgeschwindigkeiten erfahren für die Natriumflammen eine recht gute Bestätigung durch die in der folgenden Mitteilung von H. v. HARTEL beschriebenen Messungen. Da es in seiner Versuchsanordnung gewährleistet wird, dass nur die Geschwindigkeit der homogenen Gasreaktionen gemessen wird, erblicken

wir in dieser Übereinstimmung die Berechtigung unserer Annahme, dass auch wir die homogenen Gasreaktionen erfasst haben, da es sehr unwahrscheinlich wäre, dass eine entsprechende Wandreaktion immer dieselbe Geschwindigkeit und auch denselben Temperaturkoeffizienten besitzen sollte. Für die Kaliumflammen beruht unsere Annahme allerdings nur auf einem Analogieschluss, da sich die Messungen von H. v. HARTEL auf diese nicht erstrecken.

## II. Die Chemilumineszenzen.

Wir wollen uns hier auf die Besprechung der bei den drei Natriumflammen auftretenden Leuchterscheinungen beschränken, da eine eingehendere Untersuchung der Kaliumflammen in dieser Richtung aus experimentellen und sonstigen Gründen einstweilen unterbleiben musste<sup>1)</sup>.

Alle drei Natriumflammen geben eine kräftige Emission der *D*-Linien des Natriums, die aus denselben Gründen, wie bei den bisher untersuchten hochverdünnten Flammen, als Chemilumineszenz anzusprechen ist. Neben den *D*-Linien werden keine höheren Linien des *Na* mitemittiert, wie dies z. B. bei den Natrium-Halogenflammen der Fall ist.

Der Mechanismus der Anregung der *D*-Linien muss ein anderer sein als bei den Halogenflammen, wo die in der sekundären Gasreaktion entstehenden *NaX*-Moleküle ihre überschüssige Energie in Zusammenstößen auf *Na*-Atome übertragen. Die in unseren Reaktionen entstehenden *NaX*-Moleküle haben keine überschüssige Energie, da sie ja endotherm gebildet werden, sie können mithin auch keine Lichtanregung verursachen. Für diese kommt nur eine Folgereaktion der in der Flamme gebildeten *H*-Atome in Betracht, und da denkt man zuerst daran, dass die nach der Reaktionsgleichung:



<sup>1)</sup> Es sei nur erwähnt, dass die Kaliumflammen, neben der offenbar von der immer vorhandenen Natriumverunreinigung stammenden Aussendung der *D*-Linien, ein auffallendes kontinuierlich erscheinendes Licht emittieren, das im blaugrünen am stärksten ist, seinen Ursprung im Gasraum hat, und bei der *K + HJ*-Flamme am intensivsten ist. Die roten und violetten Linien des Kaliums waren bei visueller Beobachtung mit einem Taschenspektroskop nicht sichtbar. Da in einem orientierenden Versuch gefunden wurde, dass eine *K + J<sub>2</sub>*-Flamme ein dem eben erwähnten analoges Kontinuum aussendet und andererseits in der *K + HJ*-Flamme beträchtliche Mengen von *J*-Atomen vorhanden sind (siehe später im Text), so möchten wir dieses Kontinuum der Reaktion von *J*-Atomen mit Kaliumdampf zuordnen.

entstehenden  $H$ -Atome bei ihrer Vereinigung zu  $H_2$  (in Dreierstößen) auf irgendeine Art den Natriumdampf anregen. Diese Möglichkeit ist die am nächsten liegende, um so mehr, als schon BONHOEFFER<sup>1)</sup> gefunden hatte, dass Beimischung von  $Na$ -Dampf zu atomarem Wasserstoff die Anregung der  $D$ -Linien zur Folge hat, und dass auch in diesem Fall, ebenso wie bei uns, nur die  $D$ - und keine höheren Linien emittiert werden. Man hat es also wahrscheinlich in beiden Fällen mit ein und derselben Leuchterscheinung zu tun, wie dies schon POLANYI und BEUTLER vorausgesetzt haben<sup>2)</sup>.

Um die Stichhaltigkeit dieser ersten Annahme zu prüfen, und im Falle ihrer Bestätigung etwas Näheres über die Rekombination der  $H$ -Atome zu erfahren, wurden dieselben Bestimmungen vorgenommen, die auch an den bisher untersuchten hochverdünnten Flammen immer ausgeführt wurden: Messung der Lichtausbeute der Düsenflammen bei verschiedenen  $Na$ -Partialdrucken, der Verteilung der Lichtintensität längs der Flammenzone und der Abhängigkeit der Lichtstärke von der Temperatur der Reaktionszone. Es mögen zuerst die gefundenen experimentellen Tatsachen in ihrer Gesamtheit dargestellt werden, bevor wir es versuchen, aus ihnen irgendwelche Schlüsse zu ziehen.

1. Die Lichtausbeute der Düsenflammen. Unter der Annahme, dass das Licht durch die Rekombination von zwei  $H$ -Atomen entsteht, ist die Lichtausbeute auf der Grundlage zu berechnen, dass zur Anregung eines  $D$ -Quants zwei primäre Elementarprozesse benötigt werden. Die Lichtstärke ist also auch hier, wie bei den Halogen- und Sublimatflammen, auf den halben sekundlichen Umsatz zu beziehen, und es gilt, dass bei 100% iger Lichtausbeute eine Hefnerkerze  $D$ -Licht bei einem Umsatz von  $2.4 \cdot 10^{-7}$  Mol/sec ausgestrahlt wird<sup>3)</sup>.

Die gefundenen Lichtausbeuten der Düsenflammen aller drei Halogenwasserstoffe liegen, bei einer Temperatur der Reaktionszone von rund  $600^\circ$  abs., in der Nähe von 1% (Tabelle 4). Die Lichtausbeuten der Flammen im einfachen Rohr liegen bei derselben Temperatur etwas niedriger, betragen aber noch immer einige Zehntel Prozent. Bei der  $Na + HCl$ -Flamme wurde versucht, die Abhängigkeit der Lichtausbeute der Düsenflammen vom  $Na$ -Druck zu ermitteln und zu diesem Zweck wurden die gemessenen Lichtausbeuten gegen

1) K. F. BONHOEFFER, Z. physikal. Ch. 116, 391. 1925. 2) H. BEUTLER und M. POLANYI, Z. Physik 47, 399. 1928. 3) H. BEUTLER und M. POLANYI, loc. cit.

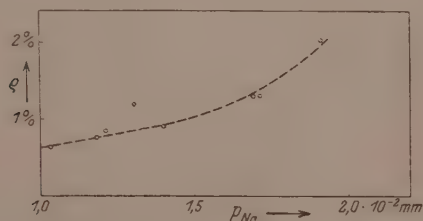
Tabelle 4. Lichtausbeuten der Halogenwasserstoff-Natrium-Flammen bei 600° abs.

a Düsenflammen.

Reaktion	Vers.-Nr.	Na-Druck an der Düse Bar	Umsatz Mol./sec	Hefnerkerze D-Licht	Licht- ausbeute in Prozent
$Na + HCl$	8	13.7	$4.6 \cdot 10^{-7}$	0.0121	0.63
$Na + HCl$	9	22.6	$8.8 \cdot 10^{-7}$	0.0486	1.32
$Na + HCl$	10	14.4	$6.4 \cdot 10^{-7}$	0.0205	0.77
$Na + HCl$	11	9.5	$10.6 \cdot 10^{-7}$	0.0448	1.01
$Na + HCl$	12	16.1	$5.7 \cdot 10^{-7}$	0.0198	0.83
$Na + HCl$	13	32.0	$9.0 \cdot 10^{-7}$	0.0616	1.64
$Na + HCl$	14	22.8	$7.9 \cdot 10^{-7}$	0.0433	1.32
$Na + HCl$	15	25.5	$9.3 \cdot 10^{-7}$	0.0800	2.03
$Na + HCl$	16	17.4	$7.0 \cdot 10^{-7}$	0.0352	1.21
$Na + HCl$	21	10.0	$5.9 \cdot 10^{-7}$	0.0216	0.88
$Na + HBr$	26	8.7	$5.7 \cdot 10^{-7}$	0.0252	1.00
$Na + HBr$	27	11.0	$12.0 \cdot 10^{-7}$	0.0505	1.01
$Na + HJ$	38	18.5	$16.7 \cdot 10^{-7}$	0.0800	1.15
$Na + HJ$	39	14.2	$18.0 \cdot 10^{-7}$	0.0675	0.90

b) Flammen im einfachen Rohr.

Reaktion	Vers.-Nr.	Umsatz Mol./sec	Hefnerkerze D-Licht	Lichtausbeute in Prozent
$Na + HBr$	30	$4.6 \cdot 10^{-6}$	0.0413	0.21
$Na + HBr$	32	$2.8 \cdot 10^{-6}$	0.0850	0.72
$Na + HJ$	34	$4.0 \cdot 10^{-6}$	0.0435	0.26
$Na + HJ$	43	$4.4 \cdot 10^{-6}$	0.0820	0.45

Fig. 5. Abhängigkeit der Lichtausbeute der Düsenflammen von  $Na + HCl$  vom Natriumdruck in der Reaktionszone.

die entsprechenden Düsendrucke graphisch aufgetragen (Fig. 5). Ein geringer Anstieg der Lichtausbeute mit dem Na-Druck scheint vorhanden zu sein, er ist aber, wie aus der Figur ersichtlich, nicht sehr ausgeprägt und bei der unvermeidlichen Streuung der Messwerte nicht genauer festzustellen.

2. Intensitätsverteilung des Lichts längs der Flammenzone. Alle drei Flammen ( $\text{Na} + \text{HCl}$ ,  $\text{Na} + \text{HBr}$  und  $\text{Na} + \text{HJ}$ ) zeigen in der Düsenanordnung eine ähnliche Verteilung des Lichts, wie dies aus den Fig. 6, 7 und 8 zu ersehen ist, die je ein typisches Versuchs-

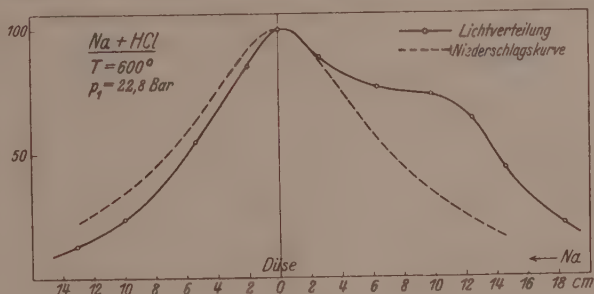


Fig. 6.

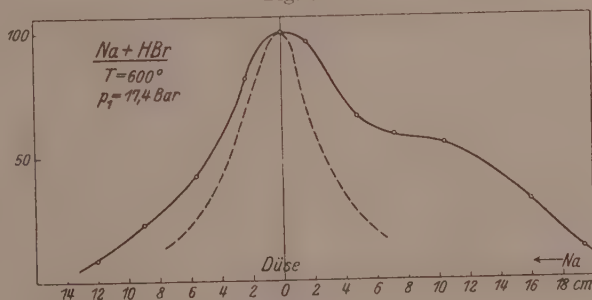


Fig. 7.

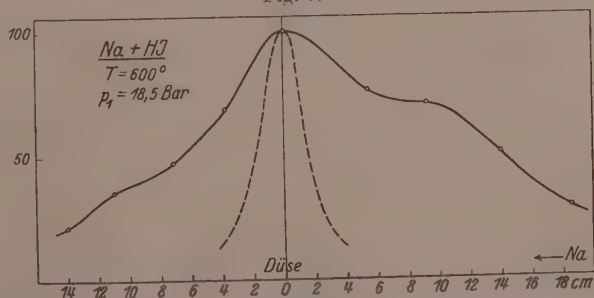


Fig. 8.

Fig. 6, 7 und 8. Verteilung von Licht (—○—) und Niederschlag (---) der Düsenflammen von  $\text{Na} + \text{HCl}$ ,  $\text{Na} + \text{HBr}$  und  $\text{Na} + \text{HJ}$ . Man sieht die ähnliche Gestalt der drei Lichtkurven mit dem sich ausbeulenden Maximum, ferner auch hier den charakteristischen Unterschied in der Breite der Niederschlagskurven.



beispiel bringen. Die Lichtkurven haben etwa dieselbe Gestalt und auch dieselbe Breite. Da aber die Niederschlagskurven entsprechend der sehr verschiedenen Geschwindigkeit der primären Umsetzung eine grosse Verschiedenheit in ihrer Breite aufweisen, so bedingt die gleiche Breite der Lichtkurven, dass bei der Reaktion  $Na + HCl$  die Lichtkurve etwa ebenso breit erscheint als die Niederschlagskurve, bei der  $HBr$ -Flamme ist sie schon deutlich und bei der  $HJ$ -Flamme beträchtlich breiter. Eine auffallende Eigenheit der Lichtkurven ist das aus den Figuren ersichtliche, sich ausbeulende Maximum an der Düsenmündung, das regelmässig wiederkehrt und daher keine Zufallserscheinung sein kann. Es erweckt den Eindruck, als ob die experimentelle Lichtkurve aus der Superposition von zwei verschiedenen Kurven entstehen würde.

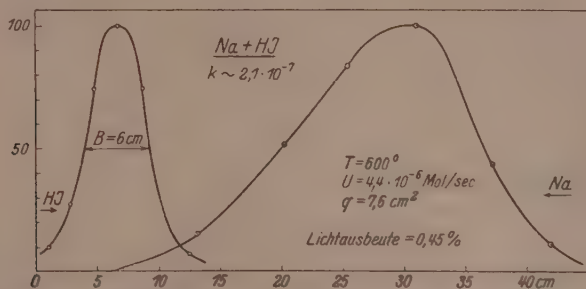


Fig. 9. Verteilung von Licht (—○—) und Niederschlag (---○---) einer  $Na + HJ$ -Flamme im einfachen Rohr.

Die Intensitätsverteilung längs einer Flamme im einfachen Rohr ist an dem Beispiel einer  $Na + HJ$ -Flamme in Fig. 9 gezeigt. Das Leuchten beginnt etwa an der Stelle der maximalen Niederschlagsbildung sichtbar zu werden, von da an nimmt es nach der Seite wachsenden  $Na$ -Druckes langsam und stetig zu, erreicht ein ziemlich flaches Maximum, das von dem Niederschlagsmaximum weit entfernt ist (in dem gezeigten Beispiel etwa 25 cm), und klingt dann hinter diesem Maximum ziemlich rasch ab. Das gleiche Bild zeigt auch eine  $HBr$ -Flamme, ebenso wie auch eine  $HCl$ -Flamme, nur ist bei dieser letzteren die ganze Verteilung (sicherlich im Zusammenhang mit der viel grösseren Breite der Zone der primären Reaktion) noch viel mehr auseinandergezogen und konnte nicht durchphotometriert werden, da für diesen Zweck das Stativ des zur Verfügung stehenden

Photometers viel zu kurz war. Schätzungsweise mag hier die Entfernung zwischen den Maxima des Niederschlags und des Lichts etwa 50 cm betragen.

3. Verhalten des Lichts der Düsenflammen bei Überhitzung der Reaktionszone. Die Wirkung der Überhitzung war ein charakteristisches Unterscheidungsmerkmal zwischen den bisher untersuchten zwei Flammentypen, indem die Halogenflammen (Typus I) eine starke Abschwächung ihres Lichts erleiden, wenn man die Temperatur des Reaktionsrohres, von der normalen Arbeitstemperatur (etwa  $300^{\circ}\text{C}$ ) ausgehend, erhöht, während bei den Sublimatflammen (Typus II) dieser Effekt ausbleibt. Die Abnahme der Lichtstärke bei den Flammen vom Typus I ist auf Grund der Annahme zu deuten, dass die in der Flamme entstehenden freien Halogenatome im Gasraum nur mit den im Natriumdampf vorhandenen  $\text{Na}_2$ -Molekülen reagieren, welche Reaktion die lichterregende ist. Aus der Grösse der Lichtabschwächung ist die Dissoziationswärme der  $\text{Na}_2$ -Moleküle zu berechnen. Bei den Flammen vom Typus II bleibt die Überhitzung ohne Einfluss auf die Lichtstärke, da in diesen Flammen keine freien Halogenatome entstehen.

Das Licht der Halogenwasserstoffflammen wird durch die Überhitzung der Reaktionszone, ähnlich wie bei Typus I, geschwächt, aber in geringerem und auch untereinander verschiedenem Grade. Während bei den Halogenflammen, von etwa  $300^{\circ}\text{C}$  ausgehend, bei einer Temperaturerhöhung von  $100^{\circ}$  das Licht nur mehr etwa 10 % seines ursprünglichen Wertes beträgt (entsprechend einer Dissoziationswärme der  $\text{Na}_2$ -Moleküle von 18 kcal), bewirkt dieselbe Temperaturerhöhung bei der  $\text{HCl}$ -Flamme eine Abschwächung auf nur etwa 50 %, bei der  $\text{HBr}$ - und  $\text{HJ}$ -Flamme auf 25 bis 20 % (siehe Tabelle 5). Der Überhitzungseffekt ist also zwar zweifellos vorhanden, aber kleiner als bei den Halogenflammen und verschieden gross für die drei Halogenwasserstoffe.

Es wurde weiter auch untersucht, wie sich die Intensitätsverteilung des Lichts bei der Überhitzung ändert. Das Ergebnis ist aus den Fig. 10 und 11 zu ersehen. Man sieht, dass die beiden Enden der Flamme im wesentlichen unverändert bleiben und nur der mittlere Teil geschwächt wird, so weit, dass das bei tieferer Temperatur stark ausgeprägte Maximum an der Düsenmündung ganz flach wird und auch die vorhin schon erwähnte, auf eine Zusammensetzung aus zwei verschiedenen Kurven hindeutende Ausbeulung verschwindet.

Auf Grund der hier mitgeteilten experimentellen Tatsachen sind wir nun in der Lage, zunächst auf die Frage zu antworten, ob die Anregung der *D*-Linien von der Vereinigung der in dem primären Elementarprozess entstehenden *H*-Atome im Dreierstoss mit *Na*-Atomen herrühren kann, wie wir dies eingangs vorausgesetzt haben. Die Antwort lautet verneinend, wie aus folgender Übersichtsrechnung zu ersehen ist. Nehmen wir als Beispiel eine *HCl*-Flamme. Ihre Licht-

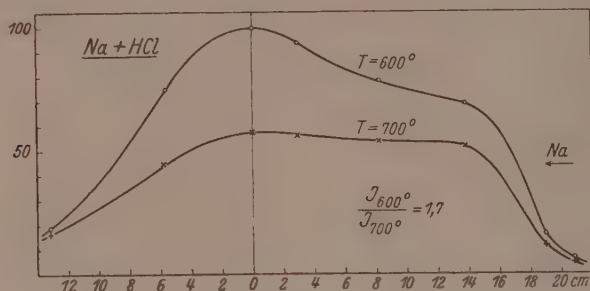


Fig. 10.

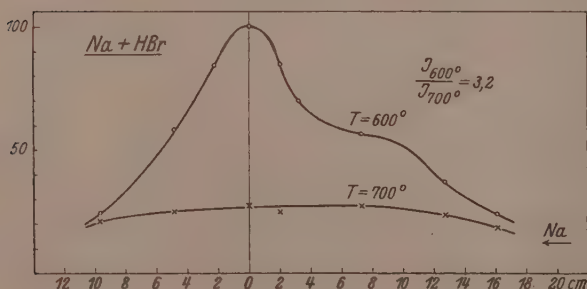


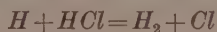
Fig. 11.

Fig. 10 und 11. Abschwächung des Lichts der Düsenflammen bei Überhitzung der Reaktionszone. Man sieht, dass nur die Mitte der Leuchtzone geschwächt wird, und dass dabei das sich ausbeulende Maximum an der Düsenmündung verschwindet.

ausbeute beträgt, bei einem willkürlich herausgegriffenen Versuchsbeispiel, 0.77 % bei einem sekundlichen Umsatz von  $6.4 \cdot 10^{-7}$  Molen und bei  $600^\circ$  abs. Diese Lichtausbeute bedeutet die Emission von  $1.5 \cdot 10^{15}$  Quanten *D*-Licht pro Sekunde, und zwar aus einem Volumen von etwa  $350 \text{ cm}^3$  (die Länge der Leuchtzone beträgt etwa 40 cm, bei einem Rohrdurchmesser von 2.9 cm). Der am McLeod während des Brennens der Flamme hinter dem Reaktionsrohr gemessene

Wasserstoffdruck beträgt  $2 \cdot 10^{-4}$  mm Hg, daraus ist der Druck in der Mitte der Reaktionszone auf höchstens  $1 \cdot 10^{-3}$  mm zu schätzen. Der Druck der *H*-Atome mag doppelt so gross sein, also  $2 \cdot 10^{-3}$  mm, oder rund 3 Bar. Bei diesem Druck ist die Zahl der Zusammenstösse zwischen zwei *H*-Atomen etwa  $1 \cdot 10^{17}$  in  $1 \text{ cm}^3$ , in dem Volumen von  $350 \text{ cm}^3$  also etwa  $3.5 \cdot 10^{19}$ : Danach müsste also jeder  $2 \cdot 10^4$ te Zusammenstoss zwischen zwei *H*-Atomen zugleich ein Dreierstoss mit einem Natriumatom sein, der zur Anregung des letzteren führt. Die Zahl der Dreierstösse bei normalem gastheoretischen Stossquerschnitt berechnet sich dagegen (bei einem Druck des Natriums von 14.5 Bar) zu dem  $2 \cdot 10^7$ ten Teil der Zweierstösse. Es müssten also zumindest  $10^3$ mal mehr Zusammenstösse zwischen zwei *H*-Atomen zur Lichtanregung führen, als normale Dreierstösse vorkommen. Diese Zahl ist aber noch viel zu niedrig gegriffen, da ja der Druck der *H*-Atome absichtlich extrem hoch angenommen ist, ausserdem aber die *H*-Atome sich bestimmt auch (vielleicht sogar zum überwiegenden Teil) an der Wand zu  $\text{H}_2$  vereinigen, und schliesslich auch nur ein Bruchteil der Dreierstösse zu einer Lichtemission führen könnte (zumindest wird ein Teil der schon angeregten *Na*-Atome vor der Ausstrahlung durch Zusammenstösse energetisch entwertet). Zur Erklärung des Leuchtens müsste man also annehmen, dass der Wirkungsquerschnitt für die Energieübertragung bei den anregenden Dreierstössen um mehrere Zehnerpotenzen erhöht ist, oder dass die Stosskomplexe von zwei *H*-Atomen eine in demselben Masse erhöhte Lebensdauer besitzen. Beide Annahmen sind mit der Theorie kaum vereinbar, so dass man gezwungen ist, diese Deutung der Lichtanregung fallen zu lassen.

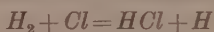
Sucht man nach einer anderen Folgereaktion der *H*-Atome, die zur Lichtanregung führen kann, so bietet sich als solche die Umsetzung:



und die beiden analogen Reaktionen mit *HBr* und *HJ*, dar. Obwohl wir die Geschwindigkeiten dieser Prozesse nicht unmittelbar kennen, haben wir doch alle Ursache anzunehmen, dass sie, wenn vielleicht auch nicht mit maximaler, so doch sehr grosser Stossausbeute verlaufen<sup>1)</sup>. Ihr Vorhandensein in unseren Flammen müsste also auch dann gefordert werden, wenn keine unmittelbaren experimentellen Anzeichen für sie sprechen würden. Aus der Betrachtung des unter 1 bis 3 dargestellten experimentellen Materials wird man aber ohne

<sup>1)</sup> Siehe Fussnote auf der folgenden Seite.

weiteres zu der Annahme ihrer wesentlichen Mitwirkung in dem Flammenmechanismus geführt. Zunächst möchten wir den Überhitzungseffekt, wenigstens zum grössten Teil, auf sie zurückführen: er erklärt sich zwanglos, wenn wir annehmen, dass ein Teil des Lichts von den nach obiger Gleichung entstehenden Halogenatomen herrührt, die genau so wie bei den reinen Halogenflammen, mit den  $Na_2$ -Molekülen reagieren, welche Reaktion die lichtenregenden nascenten  $NaX$ -Moleküle liefert und durch die Temperaturerhöhung infolge des Zerfalls der  $Na_2$ -Moleküle zurückgedrängt wird. Nur ein Teil des emittierten Lichtes kann aber auf diese Weise entstehen, da im entgegengesetzten Falle der Überhitzungseffekt ebenso gross sein müsste, als er bei den reinen Halogenflammen gefunden wurde. Tatsächlich ist er wesentlich kleiner, und nach seiner Grösse zu urteilen, ist der von den Halogenatomen herrührende Lichtanteil bei der  $HCl$ -Flamme am geringsten, bei  $HBr$  und  $HJ$  viel grösser. Dies wird auch ohne weiteres verständlich, wenn man bedenkt, dass bei  $HCl$  auch die Rückreaktion der  $Cl$ -Atome mit Wasserstoff:



mit grosser (Geschwindigkeit läuft<sup>1)</sup>, während die analogen Reaktionen der  $Br$ - und  $J$ -Atome wegen ihrer durch die grosse negative Wärmetönung bedingten Aktivierungswärme eine so geringe Geschwindigkeit besitzen, dass sie vernachlässigt werden können. Die  $Br$ - und  $J$ -Atome reagieren also nur mit dem Natriumdampf, während die  $Cl$ -Atome daneben auch von dem in der Flamme entwickelten Wasserstoff verzehrt werden, so dass von ihnen für die Reaktion mit Natrium weniger zur Verfügung steht.

Auf die Bildung von freien Halogenatomen weist auch eine Beobachtung hin, die man bei den Flammen im einfachen Rohr machen kann: auf der Halogenwasserstoffseite dieser Flammen tritt freies molekulares Halogen auf. Dies lässt sich folgendermassen erklären: die nach unserer Annahme entstehenden Halogenatome finden auf dieser Seite der Flammen kein Natrium vor, mit dem sie reagieren könnten. Sie vereinigen sich untereinander zu Molekülen und dementsprechend lässt sich in dem hinter dem Reaktionsrohr angebrachten

<sup>1)</sup> Diese Reaktion ist nicht ganz trägheitslos, denn A. TRIFONOFF (Z. physikal. Ch. (B) 3, 195, 1925) und H. v. HARTEL (erscheint demnächst) finden, dass trotz der etwa Null betragenden Wärmetönung nur etwa jeder 10<sup>3</sup>te Zusammenstoss wirksam ist. Aus diesem Grunde waren wir auch weiter oben nicht berechtigt, für die Gegenreaktion ohne weiteres völlige Trägheitslosigkeit anzunehmen.



Ausfriergefäß nach dem Versuch elementares Halogen nachweisen. Die  $Cl$ -Atome können zwar auch mit dem aus der Vereinigung der  $H$ -Atome entstandenen abströmenden  $H_2$  reagieren (während den  $Br$ - und  $J$ -Atomen diese Möglichkeit verschlossen ist) und  $HCl$  zurückbilden, doch entsteht dafür wieder ein  $H$ -Atom, das aus  $HCl$  ein  $Cl$ -Atom freimachen, sich aber auch mit einem anderen  $H$ -Atom zu  $H_2$  vereinigen kann. Wieviel  $Cl_2$  man im Endergebnis erhält, wird von dem Verhältnis der Vereinigungsgeschwindigkeiten der  $H$ - und  $Cl$ -Atome mit ihresgleichen abhängen. Die Vereinigung der  $H$ -Atome scheint bei unseren Versuchen der schnellere Prozess gewesen zu sein, denn eine grössere Ansammlung von  $Cl_2$  in dem Ausfriergefäß war nicht zu bemerken, unter Umständen, unter denen  $Br_2$  bzw.  $J_2$  sich in beträchtlichen Mengen nachweisen liess. Durch diese  $Br_2$ - bzw.  $J_2$ -Bildung bei den Flammen im einfachen Rohr ist ein unmittelbarer Beweis für die Entstehung von Halogenatomen in unseren Flammen erbracht.

Auf die Mitwirkung der Halogenatome in dem Leuchtmechanismus unserer Flammen führen wir die eigentümliche Gestalt der Lichtverteilungskurven der Düsenflammen zurück, namentlich möchten wir das sich ausbeulende Maximum an der Düsenmündung ihrer Reaktion mit den  $Na_2$ -Molekülen zuordnen, womit in Übereinstimmung steht, dass bei der Überhitzung gerade dieses Maximum verschwindet.

Der von den Halogenatomen herrührende Anteil des Lichtes würde aus dem Verhältnis des gefundenen Überhitzungseffektes zu dem bei einer reinen Halogenflamme zu erwartenden zu berechnen sein, wenn es feststünde, dass nur dieser Anteil von der Überhitzung berührt wird, während der andere temperaturunabhängig ist. Dies kann man aber auf Grund der Versuche weder beweisen noch ausschliessen. Macht man trotzdem diese Annahme, so kommt man zu Verhältniszahlen der beiden Lichtanteile, wie sie in der Tabelle 5 verzeichnet sind. Wird auch derjenige Teil des Lichtes, der nicht von den Halogenatomen herrührt, von der Temperaturerhöhung geschwächt, so würden sich diese Verhältniszahlen zugunsten dieses Lichtanteils verschieben.

Wenn also auch keine sichere Trennung der beiden Lichtanteile möglich ist, so kann doch auf jeden Fall so viel gesagt werden, dass auch nach Abzug des von den Halogenatomen herrührenden Anteils noch immer mehrere Zehntel Prozent Lichtausbeute übrigbleiben. Von dem Anregungsmechanismus dieses Restes haben wir bisher keine Rechenschaft gegeben, denn die Anregung durch die Vereinigung von

Tabelle 5. Abschwächung des Leuchtens durch Überhitzen der Reaktionszone.

$a$  = gefundenes Verhältnis der Lichtstärken bei  $T_1$  und  $T_2$ ;  $b$  = Verhältnis der Lichtstärken einer reinen Halogenflamme zwischen denselben Temperaturgrenzen;  $x$  = hieraus berechneter Bruchteil des Lichts, der von den  $H$ -Atomen herrührt;  $\varrho$  = Lichtausbeute bei  $T_1$ ;  $\varrho_H$  = berechneter Lichtausbeuteanteil der  $H$ -Atome.

Reaktion	Vers.-Nr.	Temperaturgrenzen		$a$	$b$	$x$	$\varrho$	$\varrho_H$
		untere $T_1$ in Grad	obere $T_2$ in Grad					
$Na + HCl$	16	613	693	2.1	5.5	0.36	1.21	0.43
$Na + HCl$	21	613	698	1.7	6.0	0.59	0.88	0.52
$Na + HBr$	26	593	703	5.2	10.2	0.10	1.06	0.11
$Na + HBr$	27	603	703	3.2	9.2	0.20	1.01	0.22
$Na + HJ$	39	603	703	4.2	9.2	0.15	0.90	0.13

$H$ -Atomen in Dreierstößen kann dafür ebensowenig aufkommen, wie für die ganze gefundene Lichtausbeute. Man müsste noch immer um mehrere Zehnerpotenzen erhöhte Wirkungsquerschnitte für die wirksamen Dreierstöße annehmen, welche Möglichkeit wir eben abgelehnt haben.

Wir möchten die Vermutung aussprechen, dass für diesen Rest der Lichtausbeute folgender Prozess massgebend ist:

- a)  $Na + H = NaH$  (an der Wand) und:  
 b)  $NaH + H = Na + H_2$  (im Gasraum).

Dabei könnte die Reaktion b) diejenige sein, die das Licht anregt, entweder auf die Weise, dass das aus dem Natriumhydrid abgespaltete  $Na$ -Atom direkt angeregt wird, oder aber die freiwerdende Reaktionsenergie von dem  $H_2$  aufgenommen und dann auf ein anderes  $Na$ -Atom durch Zusammenstoß übertragen wird, dass also ein ähnlicher indirekter Anregungsmechanismus wirksam ist, wie bei den bisherigen hochverdünnten Flammen. Die angesprochenen Folgereaktionen der  $H$ -Atome können den nötigen Umfang haben, um die gefundenen Lichtausbeuten zu erklären, da ja beide Teilprozesse trägheitslos laufen können und auch sonst keine Hemmung durch die Erforderlichkeit von Dreierstößen vorhanden ist. Die Natriumhydridbildung an der Wand aus den Atomen ist an und für sich plausibel, wenn man bedenkt, dass, zumindest bei den Düsenflammen, die Wand sicher mit adsorbiertem  $Na$ -Dampf belegt ist, mit dem die auftreffenden

*H*-Atome reagieren können. Gerade im Hinblick auf diese Natriumbelegung ist es vielleicht sogar viel wahrscheinlicher, dass die auf die Wand treffenden *H*-Atome mit dem Natrium zuerst das Hydrid bilden und sich nicht unmittelbar miteinander zu  $H_2$  vereinigen. Das *NaH* kann aber bei den Versuchsdrucken und -temperaturen nur ein instabiles Zwischenprodukt sein, das auf keinen Fall an der Wand haften bleibt und sich mit den *H*-Atomen nach unserer Gleichung (b) weiter umsetzen muss.

Man könnte auch an die Reaktion:



(im Gasraum) als für die Lichtanregung massgebend denken, in diesem Fall müsste aber die Überhitzung eine ebenso grosse Lichtabschwächung bewirken wie bei den Halogenflammen, da ja dann wieder die Dissoziation der  $Na_2$ -Moleküle den Überhitzungseffekt bedingen würde. Es kann also dieser Prozess höchstens nur als nebenbei auch mitwirkend, aber auf keinen Fall als allein massgebend angenommen werden<sup>1)</sup>.

Dass eine Wandreaktion in dem Flammenmechanismus eine Rolle spielt, sieht man daraus, dass das Leuchten gegen Wandeinflüsse sehr empfindlich ist: die Lichtstärke nimmt, von dem Augenblick der Zündung der Flamme an, mit fortschreitender Beschlagung der Rohrwand lange Zeit hindurch zu, ähnlich wie bei den Halogenflammen, während bei den Sublimatflammen, bei denen keine Wandreaktion mitspielt, diese Erscheinung nach den früheren Erfahrungen ausbleibt. Freilich ist damit nicht gesagt, dass die mitwirkende Wandreaktion gerade die *NaH*-Bildung sein muss, sie könnte von diesem Standpunkte aus ebensogut auch die Vereinigung der *H*-Atome sein.

Für den hier angenommenen Anregungsmechanismus spricht schliesslich auch noch der Umstand, dass, wie schon eingangs erwähnt wurde, die Halogenwasserstoffflammen nur die *D*-Linien des Natriums emittieren und von den höheren Linien nichts zu sehen ist. Dies wäre bei der Anregung durch die direkte Vereinigung der *H*-Atome recht merkwürdig, da ja die zur Verfügung stehende Energie rund das Doppelte der zur Anregung der *D*-Linien nötigen (100 gegen

<sup>1)</sup> An die wesentliche Mitwirkung von *NaH* im Leuchtmechanismus haben auch BEUTLER und POLANYI schon gedacht (Naturw. 13, 711. 1925), nur nehmen sie einen Dreierstossmechanismus im Gasraum an, nämlich  $H + Na + Na = NaH + Na$ , der aber aus denselben Gründen, wie die Vereinigung der *H*-Atome, nicht in Betracht kommen kann.

48.5 kcal) betragen würde, und die höheren Linien bei der Chlorflamme, wo weniger Energie in der leuchtenden Reaktion frei wird, doch deutlich auftreten. Dieser Umstand ist schon BONHOEFFER bei dem Leuchten des Natriums mit atomarem Wasserstoff aufgefallen. Bei der oben angeschriebenen Reaktion (b) wird nun weniger Energie frei, da ja das  $NaH$  zersetzt werden muss. Wenn man die Bildungswärme des  $NaH$  im Gaszustand aus den Atomen mit etwa 40 kcal ansetzt, so beträgt die Wärmetönung der Reaktion (b) nur etwa 60 kcal, und es wird verständlich, dass nur die  $D$ -Linien angeregt werden können.

Ein bindender Beweis für die hier vertretene Annahme ist auf Grund des bisher vorliegenden experimentellen Materials nicht zu erbringen, wir erblicken aber in ihr die einzige Möglichkeit, die nirgends auf Widersprüche stösst.

### Zusammenfassung.

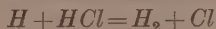
1. Die Reaktionen der Halogenwasserstoffe  $HCl$ ,  $HBr$  und  $HJ$  mit den Dämpfen der Alkalimetalle  $Na$  und  $K$ , z. B.:



sind trägheitslose Elementarreaktionen, die in der exothermen Richtung bei jedem Zusammenstoss der Reaktionspartner erfolgreich sind, während in der endothermen Richtung die Aktivierungswärme gleich der negativen Wärmetönung ist.

2. Die in dem primären Prozess erzeugten  $H$ -Atome geben durch ihre Folgereaktionen zur Entstehung von Chemilumineszenzen Veranlassung, die bei den Natriumflammen in der Emission der  $D$ -Linien bestehen. Die Lichtausbeute beträgt bei der Temperatur von etwa 300° C mehrere Zehntel bis 1 %.

3. Ein Teil des emittierten Lichts ist auf Halogenatome zurückzuführen, die durch die  $H$ -Atome nach der Gleichung:



erzeugt werden und dann mit dem Natriumdampf ebenso wie bei den Halogenflammen, weiterreagieren.

4. Der Rest des emittierten Lichts kann nicht, wie früher angenommen, durch die Vereinigung der  $H$ -Atome im Dreierstoss angeregt werden, da man zur Erklärung der gefundenen Lichtausbeuten einen den normalen gastheoretischen um mehrere Zehnerpotenzen übertreffenden Stossquerschnitt für die wirksamen Dreierstösse annehmen müsste. Es wird wahrscheinlich gemacht, dass die auf die

Rohrwand auftreffenden  $H$ -Atome dort mit dem adsorbierten  $Na$ -Dampf  $NaH$  bilden, das sich dann im Gasraum mit den  $H$ -Atomen unter Bildung von  $H_2$  umsetzt, nach der Gleichung:



und dass die bei dieser Reaktion freiwerdende Energie von etwa 60 kcal für die Lichtanregung massgebend ist.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. POLANYI, an den mich Bande wiederholter Zusammenarbeit auf dem Gebiete der hochverdünnten Flammen knüpfen, für wertvolle Ratschläge und Besprechungen auch bei Ausführung dieser Arbeit herzlichst zu danken. Auch meinem technischen Assistenten, Herrn W. HERRMANN, möchte ich für seine Hilfe bei Ausführung der Versuche meinen Dank aussprechen.



## Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium mit Halogenwasserstoffen.

Von

H. v. Hartel.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 3. 12. 30.)

Die Reaktionen von  $HJ$ ,  $HBr$  und  $HCl$  mit  $Na$ -Dampf werden mit der Diffusionsmethode im  $Na$ -Resonanzlicht untersucht, um die für eine Umsetzung notwendige Anzahl von Zusammenstößen unter sicherem Ausschluss einer Wandreaktion festzustellen.

Die vorangehende Arbeit von G. SCHAY über die hochverdünnten Flammen von Alkalidämpfen mit den Halogenwasserstoffen bringt eine Reihe von Aufschlüssen über die Geschwindigkeit und den Mechanismus sowie die Lumineszenz der Reaktionen, die beim Zusammenführen von Natrium- und Kaliumdampf mit Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff eintreten. Wesentliche Voraussetzung für die dort gezogenen Folgerungen ist durchweg die Annahme, dass die Primärreaktion, die unter Bildung eines Salz moleküls und Abspaltung eines Wasserstoffatoms vor sich geht, z. B.  $Na + HCl + NaCl + H$ , zu überwiegendem Teil als Gasreaktion verläuft. Diese Annahme konnte wohl durch den ganzen Zusammenhang plausibel gemacht, nicht aber bewiesen werden. Es schien also geboten, diesen Punkt mit Hilfe der Diffusionsmethode aufzuklären, die in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> beschrieben worden ist. Diese Methode (die bisher nur auf Reaktionen von Natriumdampf angewendet worden ist) beruht auf der Bestimmung des Konzentrationsabfalls, den der Natriumdampf bei Anwesenheit eines anderen Reaktionspartners durch die chemische Verzeh rung erleidet: Der Natriumdampf tritt, getragen von einem inerten Gasstrom, durch eine Düse in den Reaktionsraum ein, in dem er sich durch Diffusion ausbreitet. Diese Ausbreitungszone wird im Licht einer  $Na$ -Resonanzlampe sichtbar gemacht und so die Tiefe gemessen, bis zu der der Natriumdampf bei einem bestimmten Partialdruck des Halogenwasserstoffs vordringen kann, bis seine Kon-

<sup>1)</sup> H. v. HARTEL und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 11, 97. 1930.

zentration durch die chemische Umsetzung soweit abgeschwächt wird, dass die Grenze der Sichtbarkeit im *Na*-Resonanzlicht unterschritten wird. Mit dieser Methode kann grundsätzlich nur die in der Gasphase vor sich gehende Reaktion erfasst werden, so dass ihre Anwendung die nötige Prüfung und Ergänzung der Arbeiten über hochverdünnte Flammen bietet. Dies gilt insbesondere auch für die von G. SCHAY in der vorangehenden Arbeit beschriebenen Reaktionen, bei denen nicht eine Lumineszenz mit besonders hoher Lichtausbeute die Garantie dafür bietet, dass die Umsetzung überwiegend im Gasraum verläuft.

Bei einer solchen Kontrolle ist allerdings zu bedenken, dass die Absolutwerte der Reaktionsgeschwindigkeit weder nach der einen noch nach der anderen Methode so genau bestimmt sein können, dass man eine scharfe Übereinstimmung erwarten dürfte. Man wird sich aber bei einer Übereinstimmung z. B. bis auf einen Faktor 2 darauf stützen können, dass schwerlich in einer Reihe von hochverdünnten Flammen unter wechselnden Bedingungen zufällig immer eine Gasreaktion von einer gerade gleich grossen Wandreaktion begleitet sein kann, sondern man wird dann auch hier die Gasreaktion als die allein massgebende betrachten. In diesem Sinne werden wir also auch unsere Ergebnisse zu bewerten haben.

Die Tabelle I, in der unsere Versuche eingetragen sind, enthält neben den eigentlichen Ergebnissen auch noch einen Ausweis der Versuchsbedingungen, von denen einige der Erläuterung bedürfen. In die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante gemäss der Formel

$$K = \frac{\left( \ln \frac{p_T}{p_0} \right)^2 \cdot \delta}{R^2 \cdot p_{HX}}$$

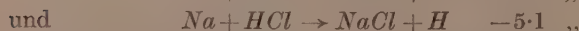
müssen bekannt sein: der Partialdruck  $p_T$  des Natriums, mit dem es vom Trägergas in den Reaktionsraum eingeführt wird (Einstromungsdruck), ferner der zu  $10^{-5}$  mm angenommene Schwellenwert des Natriumdruckes  $p_0$ , bei dem seine Nachweisbarkeit durch das Licht des Resonanzlichtes unterschritten wird. Ausserdem gehört zur Bestimmung die Messung der Diffusionsstrecke  $R$ , entlang deren der Dampfdruck von  $p_T$  auf  $p_0$  abfällt, ferner der Partialdruck des Halogenwasserstoffs  $p_{HX}$  im Reaktionsraum. Schliesslich ist die Kenntnis der Diffusionskonstante  $\delta$  von *Na*-Dampf im Gasgemisch erforderlich, bezüglich deren Ermittlung wir auf die in der oben zitierten früheren Arbeit ausgeführten Messungen und Berechnungen hinweisen möchten.

Tabelle 1. Versuchsbedingungen, Reaktionsgeschwindigkeiten von Natrium mit Jod-,

Versuchs-Nr.	Art des Halogenwasserstoffes	Na-Druck in mm $\cdot 10^3$	Temperatur des Reaktionsrohres	Art des Trägergases	Strömungsgeschwindigkeit des Trärgases in Mol/sec $\cdot 10^3$	HX-Menge in Mol/sec $\cdot 10^3$	Gesamtdruck im Reaktionsrohr in mm
1	HJ	1.0	240	H <sub>2</sub>	8500	60	1.7
2	HJ	1.0	240	N <sub>2</sub>	2600	15	1.3
3	HBr	0.8	250	H <sub>2</sub>	4200	230	1.4
4	HBr	0.8	243	N <sub>2</sub>	2500	36	1.7
5	HCl	0.8	240	H <sub>2</sub>	12000	3000	2.5
6	HCl	0.8	240	N <sub>2</sub>	6800	730	2.3
7	HCl	0.8	240	H <sub>2</sub>	5700	3000	1.9

Die eigentlichen Ergebnisse erscheinen in den letzten drei Spalten der Tabelle, in denen die Geschwindigkeitskonstante, die Stossausbeute und die aus der Stossausbeute ermittelte Aktivierungswärme verzeichnet sind. Für die Berechnung der Stossausbeuten aus den Geschwindigkeitskonstanten ist in Übereinstimmung mit G. SCHAY ein Stossdurchmesser von 3.8 Å eingeführt worden. Die Mittelwerte dieser Stosszahlen sind der Reihe nach für Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff gleich 1.2, 6 und 86 bei der Versuchstemperatur von 240°. Demgegenüber erhielt G. SCHAY bei 340° die Werte 0.4, 3 und 100. Für die Versuchstemperatur würden die von uns gemessenen Zahlen bei Umrechnung auf Grund der aus ihnen berechneten Aktivierungswärmen sich zu 1.2, 4.3 und 53 ergeben. Die Übereinstimmung ist im Sinne der eingangs umrissenen Problemstellung als ausreichend zu betrachten. Bei dem sehr schnell reagierenden Jodwasserstoff können, wie in der früheren Arbeit ausführlich erklärt wurde, die Ergebnisse der Diffusionsmethode nur als obere Grenzwerte gelten.

Von den untersuchten Reaktionen:



ist die erste ohne Wärmetönung, die zwei letzten endotherm. Die Aktivierungswärmen, die wir aus den Stossausbeuten gewonnen und in der letzten Spalte der Tabelle zusammengestellt haben, sind nur in den beiden endothermen Fällen von Null deutlich verschieden und

## konstante, Stosszahlen und Aktivierungswärmen der Reaktion von Brom- und Chlorwasserstoff.

Hieraus:		Diffusions- koeffizient von Na im Gasgemisch bei T-Rohr	Halbmesser der Flamme	Reaktions- geschwindig- keitskonst. in Mol/sec · 10 <sup>12</sup>	Mittlere Stosszahl für 1 Um- setzung	Akti- vierungs- wärme
Druck des Träger- gases	Druck der Halogen- verbindung					
—	0.011	1400	1	60000	1	} 200
—	0.0075	750	1	46000	1.3	
—	0.073	1700	1	9500	6.3	} 1900
—	0.024	600	1	10500	5.7	
2.3	0.57	950	1	800	88	} 4500
2.1	0.22	440	1	840	84	
1.3	0.63	1200	1	800	88	

überstiegen in diesen Fällen kaum merklich den Betrag der Wärmelösung. Das bedeutet, dass die Reaktionen ganz oder fast völlig trägheitslos verlaufen.

Die Aktivierungswärmen können grundsätzlich eine unabhängige Nachprüfung erfahren durch die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit, jedoch ist im vorliegenden Falle nur die Aktivierungswärme der letzten der drei Reaktionen gross genug, um bei dieser Prüfung einen deutlichen Effekt zu geben. So ergaben sich denn auch im Gegensatz zu den Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffflammen bei den Versuchen mit Chlorwasserstoff, dass die Reaktionsgeschwindigkeit durch Erhitzung der Reaktionszone eine deutliche Steigerung erfährt, aus deren Ausmass, wie in Tabelle 2

Tabelle 2. Änderung der Versuchsbedingungen bei der Überhitzung der Reaktion von Natrium mit Chlorwasserstoff und die daraus berechnete Aktivierungswärme.

Versuchs- Nr.	T <sub>(abs.)</sub> des Reaktions- rohres in Grad	Diffusions- koeffizient von Na im Reaktions- gemisch	Radius der Flamme	Druck des Chlorwasser- stoffes in mm	Daraus: Akti- vierungs- wärme in cal
8a	540	1250	0.89	0.63	} 6000
8b	760	2000	0.6	0.45	
9a	520	960	1.0	0.5	} 6500
9b	820	1900	0.6	0.32	

nachgewiesen, eine deutliche Aktivierungswärme berechnet werden konnte. Ihr Betrag stimmt mit dem aus der Stossausbeute berechneten Wert (Tabelle 1) befriedigend überein.

### Zusammenfassung.

Von den mit der Diffusionsmethode gemessenen Reaktionen von *Na* mit *HJ*, *HBr* und *HCl* geht nur die erste Reaktion etwa bei jedem Stoss vor sich. *HBr* und *HCl* reagieren bei 240° C mit *Na* nach 6 bzw. 86 Stössen, woraus sich gemäss der ARRHENIUS-TRAUTZschen Beziehung Aktivierungswärmen von 200, 1900 und 4500 kcal ergeben.

Bei der Reaktion von *Na* und *HCl* konnte diese Wärmetönung auch noch durch Änderung der Temperatur bestimmt werden, und es ergab sich dabei eine Aktivierungswärme von 6200 kcal. Ein Vergleich mit den Wärmetönungen ergibt, dass die Aktivierungswärmen nahezu vollständig durch diese bedingt sind, die Reaktionen also fast trägheitslos verlaufen.



# Über die Beziehungen zwischen Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen.

Von

H. Reinhold.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 11. 30.)

Empirischer Vergleich von Thermokraft fester elektrolytischer Thermoketten und elektrischer Leitfähigkeit fester Salze. — Thermodynamische Analyse der Thermokraft. — Ionenbeweglichkeit und LUDWIG-SORET-Effekt in Mischkristallen. — Ionenbeweglichkeit und thermoelektrischer Homogeneffekt in festen Salzen.

Die Untersuchung von Thermoketten mit festen elektrolytisch leitenden Salzen ( $Me | MeX | Me$ )<sup>1)</sup> hat zu der Erkenntnis geführt, dass auch in homogenen festen Elektrolyten durch das Temperaturgefälle verursachte Thermokräfte auftreten, die als thermoelektrische Homogeneffekte<sup>2)</sup> bezeichnet werden. Der Nachweis dieser Kräfte wird dadurch möglich, dass von den beiden Effekten, die die gesamte experimentell messbare Thermokraft ergeben, der thermoelektrische Heterogeneffekt (das ist der Temperaturkoeffizient des Potentialsprunges an der Phasengrenze der beiden Leiter der Kette) einer thermodynamischen Abschätzung zugänglich ist, so dass sich der thermoelektrische Homogeneffekt als „Restkomponente“ ergibt. Da die Existenz derartiger Kräfte in homogenen Phasen allgemeine Anerkennung noch nicht gefunden hatte, wurde zunächst weniger Wert auf Variation des Versuchsmaterials, als auf möglichst vielseitige Kontrolle der Messergebnisse gelegt, um die experimentelle Grundlage sicherzustellen. Seitdem habe ich gemeinsam mit Herrn ALFRED BLACHNY weitere thermoelektrische Messungen an möglichst zahlreichen Silber-, Kupfer- und Bleisalzen durchgeführt, über die im einzelnen an anderer Stelle berichtet werden soll, während hier ihre Ergebnisse im Zusammenhang mit Untersuchungen über den LUDWIG-SORET-Effekt und die Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen diskutiert werden sollen mit dem Ziel, den thermoelektrischen Homogeneffekt auf einem von dem zuerst angegebenen unab-

<sup>1)</sup> H. REINHOLD, Z. anorg. Ch. 171, 181. 1928.

<sup>2)</sup> Ein zusammenfassender Bericht über den thermoelektrischen Homogeneffekt in Metallen von C. BENEDICKS findet sich Ergebn. d. exakt. Naturw. 8. 1930.

hängigen Wege zu berechnen. Dabei werden neben den Bleisalzen in erster Linie die Silbersalze ( $AgCl$ ,  $AgBr$ ,  $AgJ$ ,  $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ) Berücksichtigung finden, da bei den übrigen die Zahl der zur Untersuchung geeigneten Salze kleiner ist und die Messgenauigkeit hinter der bei den Silbersalzen erreichten zum Teil nicht unerheblich zurückbleibt<sup>1)</sup>.

In einer inzwischen erschienenen grundlegenden Arbeit hat C. WAGNER<sup>2)</sup> in ganz allgemeiner Form die bei nicht isothermen Systemen auftretenden thermodynamischen Probleme eingehend behandelt und insbesondere auch eine Analyse der Thermokraft fester elektrolytischer Thermoketten und des LUDWIG-SORET-Effekts in Mischkristallen durchgeführt. Die von ihm entwickelten thermodynamischen Gleichungen, durch die früher von mir angegebene zum Teil eine Berichtigung erfahren, werden bei der Auswertung der Ergebnisse benutzt werden.

### I. Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit.

RASCH und HINRICHSSEN<sup>3)</sup>, die zuerst die VAN 'T HOFFsche Gleichung zur Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit fester Salze benutzt haben, haben bereits bei der Diskussion dieser Gleichung auf die Ähnlichkeit hingewiesen, die zwischen dem Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit fester Elektrolyte und dem Einfluss der Verdünnung auf die Leitfähigkeit gelöster Elektrolyte besteht. Aus der Leitfähigkeitsformel:

$$\kappa = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

( $\kappa$  = spezifische Leitfähigkeit,  $E$  = Ablösungsarbeit bzw. Aktivierungswärme der Leitungionen,  $T$  = absolute Temperatur,  $R$  = Gaskonstante) lässt sich nämlich ein Ausdruck für den thermischen „Dissoziationsgrad“ der Leitungionen fester Salze gewinnen, da (für  $T = \infty$ )  $\kappa = \kappa_\infty = A$  wird, dem Ausdruck:

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_\infty} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1a)$$

<sup>1)</sup> Durch Zutritt geringster Spuren von Luft wird nach Untersuchungen von TUBANDT und Mitarbeitern bei erhöhter Temperatur nicht nur die Grösse, sondern auch die Art des elektrischen Leitvermögens und damit auch die Thermokraft der Kupferhaloide ausserordentlich stark beeinflusst. Bei Thermoketten mit Bleijodid, das in der Hitze gleichfalls leicht zersetzlich ist, tritt gelegentlich sogar Umkehr der Stromrichtung auf, wenn Luftzutritt während der Messung nicht völlig vermieden wird.

<sup>2)</sup> C. WAGNER, Ann. Physik (5) 3, 629. 1929. 6, 370. 1930.

<sup>3)</sup> RASCH und HINRICHSSEN, Z. Elektrochem. 24, 41. 1908.

also eine ähnliche Bedeutung zukommt, wie dem Ausdruck  $\frac{A_e}{A_\infty}$  bei Lösungen. Die genannten Autoren sprechen weiter die Vermutung aus, dass diese Ähnlichkeit zwischen Temperatur- und Konzentrations-einfluss sich nicht nur auf die Leitfähigkeit, sondern auch auf die Erzeugung elektromotorischer Kräfte erstreckt. Durch Zusammenbringen zweier verschieden heisser Massen des gleichen festen Elektrolyten, die also in bezug auf die „aktiven“ Leitungionen nach Gleichung (1a) verschiedene Konzentration besitzen, sollten in ähnlicher Weise Spannungsunterschiede erzeugt werden können, wie im Falle gelöster Elektrolyte mittels verschieden konzentrierter Lösungen. Es

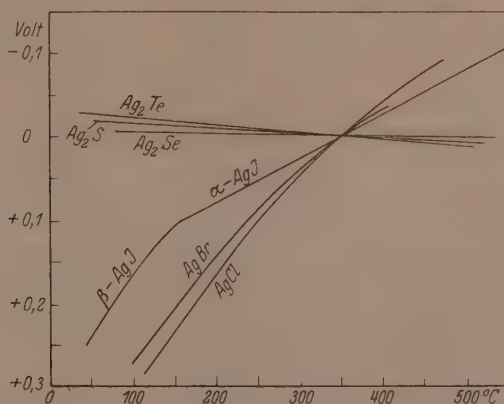


Fig. 1. EMK der Thermoketten  $Ag | AgX | Ag = E_{(t_1 = 350^\circ \text{C})}$ .

sollte also ein enger Zusammenhang bestehen zwischen der Thermokraft der festen Ketten, genauer dem thermoelektrischen Homogeneffekt und dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der Salze, etwa derart, dass beim Vergleich verschiedener Salze ein Parallelismus zwischen den thermoelektrischen Daten und der den Temperaturkoeffizienten der spezifischen Leitfähigkeit bestimmenden Konstanten  $E$  der Gleichung (1) zu erwarten wäre.

Obwohl die Thermokraft eine ziemlich kompliziert zusammengesetzte Grösse ist (siehe weiter unten), scheint der vermutete Einfluss der Leitfähigkeit gegenüber anderen Faktoren so überwiegend zu sein, dass er bereits ohne weitergehende Analyse in der empirischen Thermokraft der Ketten zum Ausdruck kommt. Ganz ähnlich wie die Leit-

fähigkeit bzw. die Platzwechselgeschwindigkeit<sup>1)</sup> ändert sich, wie ein Blick auf Fig. 1 bis 3 lehrt, bei festgehaltenem Kation und wechselndem Anion auch die Thermokraft der Ketten  $Me | MeX | Me$  im allgemeinen in der Reihenfolge  $Cl \rightarrow Br \rightarrow J \rightarrow (S, Se, Te)$ . Deutlich

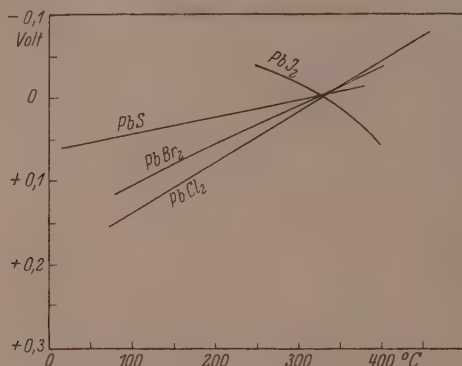


Fig. 2. EMK der Thermoketten  $Pb | PbX_2 | Pb = E_{(t=327^{\circ}C)}$ .

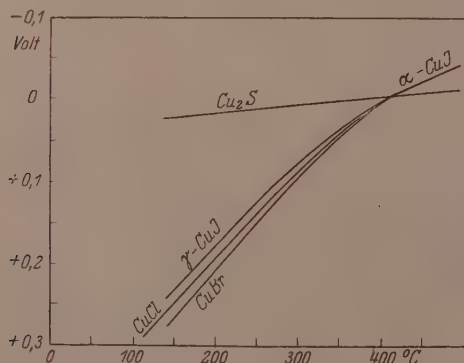


Fig. 3. EMK der Thermoketten  $Cu | CuX | Cu = E_{(t=400^{\circ}C)}$ .

ausgeprägt ist dieser Gang bei den Silbersalzen, wenn man zunächst die drei zweiwertigen Anionen ( $S, Se, Te$ ) zu einer Gruppe zusammenfasst. Für die Bleihaloide gilt das gleiche, wenn man berücksichtigt, dass  $PbS$ , das sich zwischen  $PbBr_2$  und  $PbJ_2$  einordnet, ein metallischer

<sup>1)</sup> Vgl. v. HEVESY, Z. Elektrochem. **34**, 463. 1928.

Leiter<sup>1)</sup> ist, also nicht direkt zum Vergleich herangezogen werden kann. Die drei Kupferhaloide haben bei allen Temperaturen eine nur wenig voneinander verschiedene Thermokraft. Beim Übergang zum Sulfür, das wie das Schwefelsilber zu den besonders guten elektrolytischen Leitern gehört, ändert sie sich im gleichen Sinne wie bei den Silbersalzen.

Tabelle 1.

	$\frac{dE}{dT} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$E^{\text{Ag}^+}$ cal, ber. aus <sup>2)</sup> Leitfähigkeit	Diffusion	$T^\circ$ abs.
<i>Ag/AgCl</i> . . .	— 0.95	— 0.85	22000 <sup>3)</sup>	—	623
<i>Ag/AgBr</i> . . .	— 0.72	— 0.62	20600 <sup>3)</sup>	—	623
<i>Ag/α-AgJ</i> . .	— 0.56	— 0.30	1200 <sup>3)</sup>	—	623
<i>Ag/α-Ag<sub>2</sub>S</i> . .	+ 0.07	+ 0.18	—	3200 <sup>4)</sup>	623
<i>Ag/α-Ag<sub>2</sub>Se</i> .	+ 0.04	+ 0.20	—	2900 <sup>5)</sup>	623
<i>Ag/α-Ag<sub>2</sub>Te</i> .	+ 0.12	+ 0.46	—	2700 <sup>5)</sup>	623

Um den Zusammenhang auch zahlenmässig zu belegen, ist in Tabelle 1 für die Silbersalze, für die die erforderlichen Daten am vollständigsten bekannt sind, die für den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit bzw. der Diffusionsgeschwindigkeit massgebende Grösse  $E$  der Gleichung (1) der Thermokraft der Ketten  $Ag \text{ } AgX \text{ } Ag$  gegenübergestellt. Der Parallelismus zwischen beiden Grössen ist offensichtlich, doch weist der mit den gemachten Voraussetzungen im Widerspruch stehende, beim Übergang vom Silberjodid zum Silbersulfid zu beobachtende Vorzeichenwechsel<sup>6)</sup> der Thermokraft deutlich darauf hin, dass ausser der  $E$ -Konstanten noch andere Faktoren einen wesentlichen Einfluss auf Grösse und Richtung der Thermokraft aus-

<sup>1)</sup> TUBANDT und HAEDICKE, Z. anorg. Ch. **160**, 297. 1927. <sup>2)</sup> Die nach den beiden Methoden berechneten Werte sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Selbstdiffusionskonstanten der zweiwertigen Silbersalze nicht bekannt sind. <sup>3)</sup> TUBANDT und LORENZ, Z. physikal. Ch. **57**, 513. 1914. <sup>4)</sup> BRAUNE, Z. Elektrochem. **30**, 576. 1925. TUBANDT, REINHOLD und JOST, Z. anorg. Ch. **177**, 253. 1928 (Fremddiffusion). <sup>5)</sup> TUBANDT und NEUMANN, (Fremddiffusion). <sup>6)</sup> Für das Vorzeichen gilt im Anschluss an die WAGNERSCHEN Arbeiten folgende

Regel: Die Thermokraft  $\left(\frac{dE}{dT}\right)$  der Kette  $\overset{\text{I}}{\text{Me}} | \overset{\text{II}}{\text{MeX}}$  erhält das positive Vorzeichen, wenn in der kurz geschlossenen, nach aussen Arbeit leistenden Kette der positive Strom an der kälteren Kontaktstelle von Metall (I) zum festen Salz (II) fliesst. [In der ersten Arbeit (loc. cit.) war das Vorzeichen umgekehrt definiert.]



üben müssen, oder dass die Beziehung zwischen beiden Grössen weniger einfach ist, als zunächst angenommen wurde. Wir wenden uns deshalb der thermodynamischen Analyse der Thermokraft zu, um hierüber weitere Aufklärung zu gewinnen.

## II. Thermodynamische Analyse der Thermokraft.

Die Thermokraft  $\left( = \frac{dE}{dT} \right)$  einer Thermokette  $\overset{\text{I}}{Me} | \overset{\text{II}}{MeX} | \overset{\text{I}}{Me}$  setzt sich zusammen aus dem Temperaturkoeffizienten des Phasengrenzpotentials an der Phasengrenze I/II (thermoelektrischer Heterogeneffekt  $= \frac{dE^{\text{het}}}{dT}$ ) und den thermoelektrischen Homogeneffekten in I  $\left( = \frac{d\varphi^{\text{I}}}{dT} \right)$  und in II  $\left( = \frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT} \right)$ . Man erhält also für die Thermokraft:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{dE^{\text{het}}}{dT} + \left[ \frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT} - \frac{d\varphi^{\text{I}}}{dT} \right]. \quad (2)$$

Für die Berechnung des thermoelektrischen Heterogeneffekts betrachten wir nach C. WAGNER den Potentialsprung an der Phasengrenze Leiter I/Leiter II und führen folgende Bezeichnungen ein: Es sei  $\mu_j$  das chemische Potential des Stoffes  $j$  beim elektrischen Potential  $\varphi = 0$ ,  $z_j$  sei seine elektrische Äquivalententladung,  $F$  das elektrochemische Äquivalent. Dann gilt für die Verschiebung elektrisch geladener Teilchen  $j$  von I nach II<sup>1)</sup>:

$$\mu_j^{\text{I}} + z_j \cdot F \cdot \varphi^{\text{I}} = \mu_j^{\text{II}} + z_j \cdot F \cdot \varphi^{\text{II}}, \quad (3)$$

bzw. für den Potentialsprung Leiter I/Leiter II:

$$\varphi^{\text{I}} - \varphi^{\text{II}} = \frac{1}{z_j \cdot F} (\mu_j^{\text{II}} - \mu_j^{\text{I}}). \quad (3a)$$

Diese Gleichung ist anzuwenden auf die Potentiale der beiden „Lötstellen“ der Thermokette mit den Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , und man erhält für den thermoelektrischen Heterogeneffekt:

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} = (\varphi^{\text{I}} - \varphi^{\text{II}})_{T_2} - (\varphi^{\text{I}} - \varphi^{\text{II}})_{T_1} = \frac{1}{z_j \cdot F} \{ (\mu_j^{\text{II}} - \mu_j^{\text{I}})_{T_2} - (\mu_j^{\text{II}} - \mu_j^{\text{I}})_{T_1} \}. \quad (4)$$

Für  $(\mu_j)_T$  wird gesetzt:

$$(\mu_j)_T = (\mu_j)_0 - T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_j \cdot dT, \quad (5)$$

<sup>1)</sup> Gleichung (41a) bei C. WAGNER. Vgl. auch SCHOTTKY und ROTHE, Handb. d. Exp.-Physik 13, II.

worin  $(\mu_j)_0$  das chemische Potential des Stoffes  $j$  im Leiter I bzw. II für  $T=0$ ,  $\bar{c}_j$  die partielle spezifische Wärme des Stoffes  $j$  im Leiter I bzw. II bedeutet. Damit wird erhalten:

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} = - \left. \begin{aligned} & \frac{1}{z_j} \cdot F \left( T_2 \int_0^{T_2} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_j^{\text{II}} \cdot dT - T_1 \int_0^{T_1} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_j^{\text{II}} \cdot dT \right. \\ & \left. - T_2 \int_0^{T_2} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_j^{\text{I}} \cdot dT + T_1 \int_0^{T_1} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_j^{\text{I}} \cdot dT \right) \end{aligned} \right\} \quad (4a)$$

Die Anwendung von Gleichung (4a) auf die Thermokette  $Ag^+ AgX \cdot Ag$ , bei der das  $Ag^+$ -Ion ( $z_j = +1$ ) als unabhängiger Bestandteil  $j$  in beiden Phasen zu betrachten ist (Ionengleichgewicht zwischen Metall- und Salzphase) ergibt:

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} = \left. \begin{aligned} & (\varphi^{Ag} - \varphi^{AgX})_{T_2} - (\varphi^{Ag} - \varphi^{AgX})_{T_1} \\ & = - \frac{1}{F} \left( T_2 \int_0^{T_2} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_{Ag^+}^{AgX} \cdot dT - T_1 \int_0^{T_1} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_{Ag^+}^{AgX} \cdot dT \right. \\ & \left. - T_2 \int_0^{T_2} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_{Ag^+}^{Ag} \cdot dT + T_1 \int_0^{T_1} \frac{dT}{T^2} \int_0^T \bar{c}_{Ag^+}^{Ag} \cdot dT \right) \end{aligned} \right\} \quad (4b)$$

Zu einer näherungsweisen Auswertung von Gleichung (4b) kann man nach WAGNER dadurch gelangen, dass man die partielle spezifische Wärme des  $Ag^+$ -Ions im Metall gleich der totalen spezifischen Wärme des Metalls ( $=c^{Ag}$ ), die partielle spezifische Wärme des  $Ag^+$ -Ions im  $AgX$  gleich der halben totalen spezifischen Wärme von  $AgX$  setzt:

$$\bar{c}_{Ag^+}^{Ag} \cong c^{Ag}; \quad (5a)$$

$$\bar{c}_{Ag^+}^{AgX} \cong \frac{1}{2} c^{AgX}. \quad (5b)$$

Setzen wir ferner wie in der vorhergehenden Arbeit:

$$F_{Ag}^T = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c^{Ag} \cdot dT; \quad (6a)$$

$$F_{AgX}^T = -T \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T c^{AgX} \cdot dT, \quad (6b)$$

so erhalten wir:

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} \cong - \frac{1}{F} \left\{ (F_{Ag}^{T_2} - F_{Ag}^{T_1}) - \left( \frac{1}{2} F_{AgX}^{T_2} - \frac{1}{2} F_{AgX}^{T_1} \right) \right\}, \quad (4c)$$

während früher<sup>1)</sup> angegeben wurde:

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} = \frac{1}{F} (F_{Ag}^{T_2} - F_{Ag}^{T_1}). \quad (18a)$$

Gleichung (18a) unterscheidet sich von Gleichung (4c) durch das Fehlen des Gliedes mit  $F_{AgX}$  und durch das Vorzeichen. Der Unterschied kommt dadurch zustande, dass in der früheren Arbeit zur Berechnung des Heterogeneffekts die Abnahme der freien Energie des Systems infolge des in der kurz geschlossenen Kette vor sich gehenden Stoffumsatzes benutzt wurde. Das wurde damit begründet, dass sich diese chemischen Vorgänge an den Kontaktstellen (hier  $Ag_{T_2} \rightarrow Ag_{T_1}$ ) „isotherm, wenn auch bei verschiedenen Temperaturen“ vollziehen. Diese Begründung kann jedoch nicht aufrecht erhalten werden<sup>2)</sup>.

Für Ketten mit zwei-einwertigen Salzen ( $z_j = +2$ ), z. B.  $Pb \ PbX_2 \ Pb$  erhalten wir analog mit der Annäherung:

$$c_{Pb++}^{Pb} \cong c^{Pb}; \quad (5c)$$

$$c_{Pb++}^{PbX_2} \cong \frac{1}{3} c^{PbX_2}, \quad (5d)$$

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} \cong - \frac{1}{2F} \left\{ (F_{Pb}^{T_2} - F_{Pb}^{T_1}) - \left( \frac{1}{3} F_{PbX_2}^{T_2} - \frac{1}{3} F_{PbX_2}^{T_1} \right) \right\}, \quad (4d)$$

während früher abgeleitet wurde<sup>3)</sup>:

$$E_{(T_2, T_1)}^{\text{het}} = \frac{1}{2F} \{ (F_{Pb}^{T_2} - F_{Pb}^{T_1}) - (F_{PbX_2}^{T_2} - F_{PbX_2}^{T_1}) \}. \quad (25)$$

Gleichung (25) unterscheidet sich also von Gleichung (4d) um den Faktor  $\frac{1}{3}$  bei den Gliedern mit  $F_{PbX_2}$  sowie durch das Vorzeichen.

Wir benutzen im folgenden die von C. WAGNER abgeleitete Gleichung (4) in differenzierter Form:

$$\frac{dE^{(\text{het})}}{dT} \cong \frac{1}{z_j \cdot F} \int_0^T c_j^I \cdot \frac{dT}{T} - \frac{1}{z_j \cdot F} \int_0^T c_j^{II} \cdot \frac{dT}{T}, \quad (4e)$$

deren Auswertung für die untersuchten Ketten in Tabelle 2 durchgeführt ist.

<sup>1)</sup> REINHOLD, loc. cit., Gleichung (18a). <sup>2)</sup> Vgl. hierzu C. WAGNER, loc. cit., Abschn. 9b, insbesondere Gleichung (43c) und (45b). <sup>3)</sup> REINHOLD, loc. cit., Tabelle 25.

Tabelle 2.

	$\frac{dE}{dT} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{1}{z \cdot F} \int_0^T c_{Me} \cdot \frac{dT}{T} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{1}{z \cdot F} \int_0^T c_{Mez} \cdot \frac{dT}{T} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{dE^{hot}}{dT} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{d\varphi^{II}}{dT} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$T^0$ abs.
<i>Ag/AgCl</i> . . .	− 0.95	0.63	0.73	− 0.10	− 0.85	623
<i>Ag/AgBr</i> . . .	− 0.72	0.63	0.73	− 0.10	− 0.62	623
<i>Ag/α-AgJ</i> . .	− 0.56	0.63	0.89	− 0.26	− 0.30	623
<i>Ag/α-Ag<sub>2</sub>S</i> . .	+ 0.07	0.63	0.74	− 0.11	+ 0.18	623
<i>Ag/α-Ag<sub>2</sub>Se</i> .	+ 0.04	0.63	0.79	− 0.16	+ 0.20	623
<i>Ag/α-AgTe</i> . .	+ 0.12	0.63	0.97	− 0.34	+ 0.46	623
<i>Pb/PbCl<sub>2</sub></i> . . .	− 0.59	0.44	0.34	+ 0.10	− 0.69	600
<i>Pb/PbBr<sub>2</sub></i> . . .	− 0.40	0.44	0.38	+ 0.06	− 0.55	600
<i>Pb/PbJ<sub>2</sub></i> . . .	+ 0.29	0.44	0.41	+ 0.03	+ 0.26	600

Nach Gleichung (2) und (4e) kann weiter die Summe der thermoelektrischen Homogeneffekte als „Restkomponente“ berechnet werden, allerdings mit der Annäherung, die durch Benutzung der Gleichung (5a)–(5d) gegeben ist. Da ferner der thermoelektrische Homogeneffekt in Metallen gegenüber der gesamten Thermokraft elektrolytischer Thermoketten und auch gegenüber der „Restkomponente“ zu vernachlässigen ist<sup>1)</sup>, so erhalten wir nach Gleichung (2) und (4e) direkt den thermoelektrischen Homogeneffekt im elektrolytisch leitenden Salz  $\left(\frac{d\varphi^{II}}{dT}\right)$  als Restkomponente.

Der Vergleich zeigt, dass der Heterogeneffekt im allgemeinen nur zu einem geringen Teil zur Gesamtthermokraft beiträgt. Der Hauptanteil entfällt auf den Homogeneffekt, der in den Fällen, wo beide Grössen verschiedenes Vorzeichen haben (*PbCl<sub>2</sub>*, *PbBr<sub>2</sub>*) sogar grösser ist als die gesamte Thermokraft. Nur bei den Ketten mit Salzen abnorm hoher Leitfähigkeit (*α-AgJ*, *α-Ag<sub>2</sub>S*, *α-Ag<sub>2</sub>Se*, *α-Ag<sub>2</sub>Te*) sind die drei Effekte von etwa gleicher Grösse, so dass der Einfluss des Heterogeneffekts relativ stärker hervortritt. Das dürfte der Grund dafür sein, dass der sonst beobachtete regelmässige Gang der Thermokraft beim Übergang *S* → *Se* → *Te* gestört ist. Da naturgemäss eine

1) Vgl. hierzu C. WAGNER, loc. cit.

Beziehung zum analogen Gang der Leitfähigkeit nur für den Homogeneffekt der Salze zu erwarten ist, ist es rationeller, den Vergleich der  $E$ -Konstanten der Leitfähigkeits- bzw. Diffusionsgleichung mit  $\frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT}$  statt mit  $\frac{dE}{dT}$  durchzuführen. Tatsächlich scheint dann (Tabelle 1) die Unregelmässigkeit zu verschwinden.

Sowohl in der Gruppe der Silbersalze als auch in der der Bleisalze findet man positive und negative Werte für den Homogeneffekt. Die Annahme<sup>1)</sup>, dass in allen kationisch leitenden Salzen negative, in allen anionisch leitenden Salzen positive Homogeneffekte zu erwarten wären, scheint sich also durch die Vermehrung des Versuchsmaterials nicht zu bestätigen (vgl. jedoch weiter unten S. 340).

C. WAGNER hat in seiner Arbeit die Bedingungsgleichung für den stationären Zustand in nicht isothermen Phasen in allgemeiner Form durch Betrachtung eines Kreisprozesses abgeleitet<sup>2)</sup>. Die Anwendung<sup>3)</sup> auf nicht isotherme Phasen fester elektrolytisch leitender Salze ergibt für den thermoelektrischen Homogeneffekt:

$$\frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT} = - \frac{Q_j^*}{z \cdot T \cdot F} \quad (7)$$

Hierin bedeutet  $Q_j^*$  die „Überführungswärme“ des Stoffes  $j$ , die erstmalig von EASTMAN<sup>4)</sup> zur thermodynamischen Behandlung nicht isothermer Systeme eingeführt wurde. Nachfolgend seien die Überführungswärmen der Komponenten 1 und 2 eines binären Salzes näher untersucht<sup>5)</sup>.

Im allgemeinen Falle eines binären Systems ist nicht ohne weiteres angebar, ob z. B. die Überführung eines Mols des Bestandteils 1 von einem Teilsystem I nach II nur durch die Wanderung dieses Bestandteils erfolgt, oder ob daneben nicht auch eine Wanderung von 2 erfolgt mit nachfolgender Verschiebung der Gesamtphase, bis die Mengen

<sup>1)</sup> REINHOLD, loc. cit.

<sup>2)</sup> C. WAGNER, loc. cit., Gleichung (6a).

<sup>3)</sup> Eine

zunächst in die Gleichung eingeführte Grösse  $\frac{d\Phi}{dT}$  ist nach C. WAGNER (Ann.

Physik (5) 6, 377. 1930) zu streichen.

<sup>4)</sup> E. D. EASTMAN, J. Am. chem. Soc. 48, 1482. 1926. 50, 283, 292. 1928.

<sup>5)</sup> Die nachfolgenden Ausführungen über die zwischen  $Q^*$  und  $E^*$  bestehenden Beziehungen, die in die Arbeit von C. WAGNER (loc. cit., S. 660) nicht aufgenommen worden sind, sind mir von Herrn C. WAGNER, Jena, zur Verfügung gestellt worden, wofür ihm auch an dieser Stelle gedankt sei.



von 2 in beiden Teilsystemen dem Ausgangszustand wieder entsprechen. In flüssigen oder gasförmigen Systemen hat es tatsächlich auch gar keinen Sinn, nach der Wanderungsgeschwindigkeit einzelner Komponenten zu fragen. Da ein festes Bezugssystem fehlt, kann man z. B. nur von einer Diffusion gegeneinander (charakterisiert durch eine einzige Diffusionskonstante) sprechen. Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei festen Salzen, wo man nach den Arbeiten von TUBANDT und Mitarbeitern den einzelnen Ionensorten durchaus definierte Wanderungsgeschwindigkeiten zuschreiben kann, weil das Kristallgitter ein geeignetes Bezugssystem darstellt. Entsprechend hat es hier auch einen Sinn, elementare Überführungswärmen  $E_j^*$  einzuführen. Diese hängen mit den von WAGNER eingeführten Überführungswärmen  $Q_j^*$  in folgender Weise zusammen. Zunächst möge das spezielle Beispiel eines einwertigen Salzes betrachtet werden (Stoffsymbol der Kationen = 1, der Anionen = 2). Die Überführung von 1 Mol Kationen aus einem Teilsystem I in ein Teilsystem II (unter Konstanthaltung der Anionenmenge in jedem der beiden Teilsysteme) durch ein von aussen angelegtes elektrisches Feld lässt sich dann durch folgende Elementarvorgänge beschreiben. In bezug auf das Kristallgitter als Bezugssystem wandern beide Ionenarten in entgegengesetzter Richtung. Die Wanderungsgeschwindigkeiten bzw. die überführten Mengen stehen zueinander im Verhältnis der Überführungszahlen  $n_1$  und  $n_2$ . Somit wird bei 1 Mol Gesamtverschiebung  $n_1$  Mol Stoff 1 von Teilsystem I nach II und  $n_2$  Mol Stoff 2 von II nach I überführt. Entsprechend ist an I die Wärmemenge  $n_1 E_1^* - n_2 E_2^*$  zuzuführen, in II abzuführen. Wenn die Stoffmengen 2 in den einzelnen Teilsystemen konstant bleiben sollen, ist weiterhin nur noch eine Verschiebung der Gesamtphase im Betrag von  $n_2$  Mol ( $1 + 2$ ) von I nach II notwendig, wofür die Überführungswärme = 0 ist<sup>1)</sup>. Insgesamt handelt es sich um nichts anderes, als um die Überführung von 1 Mol Stoff 1 von I nach II unter Konstanthaltung der Molzahlen von 2, wofür die Überführungswärme definitionsgemäss  $Q_1^*$  beträgt, und diese muss gleich der oben angegebenen Kombination der elementaren Überführungswärmen  $E_1^*$  und  $E_2^*$  sein:

$$\left. \begin{array}{l} Q_1^* = n_1 E_1^* - n_2 E_2^* \\ \text{Ganz entsprechend gilt für die Anionen:} \\ Q_2^* = n_2 E_2^* - n_1 E_1^* \end{array} \right\} \quad (8a)$$

<sup>1)</sup> C. WAGNER, loc. cit., S. 646.

Analog lässt sich für zwei-einwertige Elektrolyte vom Typus  $MeX_2$  ableiten:

$$\left. \begin{aligned} Q_{Me^{++}}^* &= 2 \left( \frac{1}{2} n_{Me^{++}} \cdot E_{Me^{++}}^* - n_{X^-} \cdot E_{X^-}^* \right) \\ Q_{X^-}^* &= n_{X^-} \cdot E_{X^-}^* - \frac{1}{2} n_{Me^{++}} \cdot E_{Me^{++}}^* \end{aligned} \right\} \quad (8b)$$

Allgemein gilt:

$$\left. \begin{aligned} Q_1^* &= z_1 \left( \frac{n_1}{z_1} E_1^* + \frac{n_2}{z_2} E_2^* \right) \\ Q_2^* &= z_2 \left( \frac{n_1}{z_1} E_1^* + \frac{n_2}{z_2} E_2^* \right) \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Man überzeugt sich leicht, dass diese Darstellung der allgemeinen Beziehung  $\sum x_j Q_j^* = 0$  bzw.  $x_1 Q_1^* + x_2 Q_2^* = 0$ <sup>1)</sup> genügen, weil aus Gründen der Elektroneutralität gilt  $x_1 : x_2 = (-z_2) : z_1$ .

Ist speziell die Überföhrungszahl entweder des Kations oder des Anions gleich Eins, d. h. beteiligt sich der andere Bestandteil praktisch nicht an der Elektrizitätsleitung, so ist die Überföhrungswärme des allein wandernden Bestandteils gleich dessen elementarer Überföhrungswärme, während die Überföhrungswärme des anderen Bestandteils indirekt durch die Überföhrungswärme des ersten Bestandteils bestimmt wird<sup>2)</sup>. Für die praktisch rein kationisch<sup>3)</sup> leitenden Silber(und Kupfer-)salze ist daher die elementare Überföhrungswärme  $E_{Me^+}^*$  des Kations, für rein anionische Leiter [ $PbCl_2$  und  $PbBr_2$ <sup>4)</sup>] die elementare Überföhrungswärme  $E_{X^-}^*$  des Anions massgebend, während für bipolare Leiter [ $PbJ_2$  zwischen etwa 200° und 350°<sup>5)</sup>] die elementaren Überföhrungswärmen beider Ionensorten in die Rechnung eingehen. Bei Kenntnis der elementaren Überföhrungswärmen kann also der thermoelektrische Homogeneffekt auf einem zweiten unabhängigen Wege berechnet werden.

### III. Die Beziehungen zwischen Ionenbeweglichkeit, Thermokraft und Ludwig-Soret-Effekt.

Der Auswertung von Gleichung (7) hat eine Diskussion über die praktische Bedeutung der Grössen  $E_{Me^+}^*$  bzw.  $E_{X^-}^*$  vorauszugehen.

<sup>1)</sup> C. WAGNER, loc. cit., S. 646.    <sup>2)</sup> Vgl. C. WAGNER, loc. cit., S. 660 und 661.    <sup>3)</sup> TUBANDT und Mitarbeiter, Literatur siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen und Handb. d. Exper.-Physik 12, Aufsatz TUBANDT.

<sup>4)</sup> TUBANDT und Mitarbeiter, loc. cit.    <sup>5)</sup> TUBANDT, REINHOLD und LIEBOLD, Z. anorg. Ch. 1931 (im Druck); A. SMEKAL, Z. Physik 58, 322. 1929. W. SEITH, Freiburger Ber. 30, 1. 1930.

Im Anschluss an die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Ausführungen über die Überführungswärme binärer fester Elektrolyte hat WAGNER<sup>1)</sup> einen möglichen Zusammenhang dieser Grössen mit den  $E$ -Konstanten der Leitfähigkeitsformeln [Gleichung (1)] diskutiert und wahrscheinlich gemacht. Aus dem Parallelismus, der nach Tabelle 1 zwischen  $E$  und dem thermoelektrischen Homogeneffekt  $\left(\frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT}\right)$  besteht, scheint mir eine derartige Beziehung gleichfalls zu folgen, da ja  $\frac{d\varphi^{\text{II}}}{dT}$  nach Gleichung (7) durch die Überführungswärme bestimmt ist.

Noch auf einem anderen Wege lassen sich die Beziehungen zwischen beiden Grössen näher diskutieren, indem man Untersuchungen über die Thermolyse von Mischkristallen heranzieht, deren vorläufige Ergebnisse vor kurzem veröffentlicht worden sind<sup>2)</sup>. Für die Grösse der Konzentrationsänderung im Temperaturgefälle wurde für den Fall des stationären Zustands an zunächst allerdings nur einem, jedoch besonders charakteristischen Beispiel, dem Mischkristallsystem  $\text{CuJ}-\text{AgJ}$ , folgende Regel abgeleitet: Thermolyse von Mischkristallen tritt nur dann ein, wenn die relative Ionenbeweglichkeit im Mischkristall, d. h. seine Überführungszahlen, in dem Temperaturgebiet, in dem das Temperaturgefälle erzeugt wird, mit der Temperatur variabel ist. Der Effekt ist um so grösser, je grösser der Temperaturkoeffizient der relativen Ionenbeweglichkeit ist, er kann bei dessen Kenntnis auf graphischem Wege quantitativ vorausberechnet werden und ist gleich Null, wenn im betrachteten Temperaturgebiet — nähere Untersuchungen von TUBANDT und RINDTORFF liegen bisher im besonderen im Gebiet der  $\alpha$ -Mischkristalle des Salzpaars  $\text{CuJ}-\text{AgJ}$  vor — die Überführungszahlen von der Temperatur unabhängig sind.

Diese Regel habe ich inzwischen durch Bestimmung der Überführungszahlen und des LUDWIG-SORET-Effekts an einem zweiten Beispiel, dem Mischkristallpaar  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{S}$  erneut bestätigt gefunden. In Fig. 4 sind einige Überführungszahlen von Mischkristallen verschiedener Konzentration bei 200° und 300° C eingezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit ist relativ klein. Für ein Mischkristallsystem von etwa 50 Molproz. sollte nach obiger Regel durch Thermolyse bei den Grenztemperaturen von 300° und 200° C ein maximaler Konzentrationsunterschied von etwa 3 bis 4 Molproz. beobachtet werden, was

<sup>1)</sup> C. WAGNER, loc. cit., S. 660 und 676.

<sup>2)</sup> H. REINHOLD, Z. physikal. Ch. (A) 141, 137. 1929. Z. Elektrochem. 35, 617. 1929.

mit dem (loc. cit.) experimentell gefundenen (3·7 Molproz.) gut übereinstimmt. In Fig. 5 sind zur weiteren Veranschaulichung der empirisch gefundenen Regel einige zum Teil aus den Angaben der Fig. 4

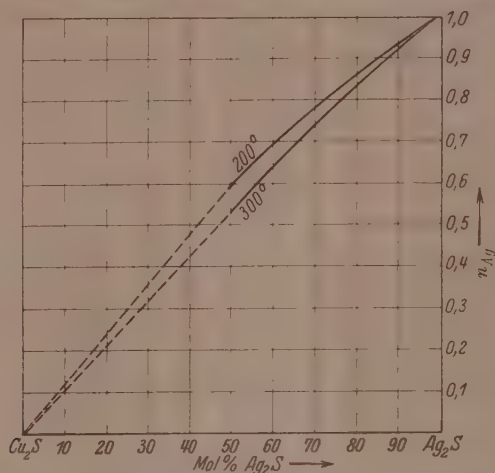


Fig. 4. Überföhrungszahlen  $n_{Ag}$  und  $n_{Cu}$  der Mischkristalle  $Cu_2S-Ag_2S$  bei 200° und 300° C.

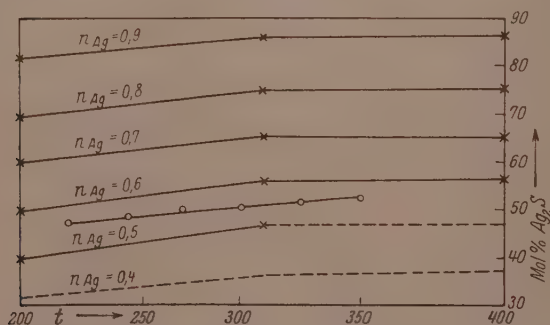


Fig. 5.  $\times \times$  = Kurven gleicher Überföhrungszahlen.  $o \cdot o$  = Konzentrationsverteilung im Temperaturgefälle.

interpolierte Kurven gleicher Überföhrungszahlen in das  $x-t$ -Diagramm eingetragen. In das gleiche Diagramm ist die thermolytische Konzentrationsverteilung eines Mischkristalls in stationärem Zustand in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet. Man erhält in

Bestätigung der Regel eine Kurve, die den Kurven gleicher Überführungszahlen parallel verläuft.

Um den Zusammenhang mit unserem bisherigen Gedankengang schärfer hervortreten zu lassen, formulieren wir die genannte Regel noch in anderer Weise auf Grund folgender Überlegung. Die Ionenbeweglichkeit in festen Salzen (Leitfähigkeit und Diffusion) lässt sich, wie schon erwähnt, besonders bei den gutleitenden unipolaren Salzen durch die eingliedrige Exponentialgleichung (1) darstellen. Für bipolar leitende Salze ist für jede bewegliche Ionensorte je ein derartiger Ausdruck zu erwarten<sup>1)</sup>, womit die Leitfähigkeitsformel folgende Gestalt erhält:

$$\kappa = A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} + A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (1b)$$

Dasselbe ist für Mischkristalle zu erwarten, in denen wie im Falle der  $(Cu_2S-Ag_2S)$ - oder  $(CuJ-AgJ)$ -Mischkristalle beide Kationen beweglich sind. Im allgemeinen ist also die Ablösungsarbeit  $E$  für die einzelnen beweglichen Ionenarten eines Mischkristalls verschieden. Da nach den Annahmen<sup>3)</sup> die Überführungszahlen gleich dem Quotienten je eines der Exponentialglieder und der Gesamtleitfähigkeit  $\kappa$  ist, so folgt im allgemeinen eine Abhängigkeit der Überführungszahlen von der Temperatur. Bei den Mischkristallen findet jedoch, wie TUBANDT und REINHOLD<sup>4)</sup> gezeigt haben, durch den Eintritt der Ionen in das gemeinsame Kristallgitter eine weitgehende Angleichung der Ionenbeweglichkeiten statt, woraus sich die beobachtete relativ geringe Temperaturabhängigkeit der Überführungszahlen erklärt. Werden, wie im Falle der  $\alpha$ -Mischkristalle des Systems  $CuJ-AgJ$ , die Überführungszahlen von der Temperatur unabhängig, so wird  $E_1 = E_2$  und Gleichung (1b) geht über in:

$$\kappa = (A_1 + A_2) e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1c)$$

wird also wieder mit Gleichung (1) identisch<sup>5)</sup>.

Tatsächlich gehorcht die Leitfähigkeit der  $\alpha$ -Mischkristalle  $(CuJ-AgJ)$  nach Messungen von TUBANDT und RINDTORFF einer ein-

<sup>1)</sup> Vgl. PHIPPS, LANSING und COOK, J. Am. chem. Soc. 48, 112. 1926. W. SEITH, Z. Physik 56, 802. 1929. <sup>2)</sup> Vgl. A. SMEKAL, Z. techn. Physik 8, 561. 1927. Z. Elektrochem. 34, 472. 1928.

<sup>3)</sup> Diese Annahme ist für das bipolar leitende  $PbJ_2$  durch Überführungsmessungen bestätigt worden, vgl. Anm. 5 auf S. 306.

<sup>4)</sup> TUBANDT, REINHOLD und JOST, Z. physikal. Ch. 129, 69. 1927.

<sup>5)</sup> Daraus erhält man für die Überführungszahlen bei beliebiger Temperatur:

$$n_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2} = \text{const.}$$



fachen Gleichung (1). Andererseits ist der Temperaturkoeffizient der Überföhrungszahlen um so grösser, je grösser  $(E_1 - E_2)$  ist.

Die oben formulierte empirische Regel lässt sich danach noch folgendermassen spezieller fassen: Die thermolytische Konzentrationsänderung in Mischkristallen ist abhängig von den Ablösungsarbeiten (Aktivierungswärmen)  $E$  der beiden beweglichen Ionensorten des Mischkristalls, sie ist um so grösser, je grösser  $(E_1 - E_2)$  ist, sie ist gleich Null, wenn  $(E_1 - E_2)$  gleich Null ist. Für die Richtung der thermolytischen Ionenwanderung folgt unmittelbar, dass die Ionen mit grösserem  $E$ -Wert mit dem Temperaturgefälle, die mit kleinerem  $E$ -Wert gegen das Temperaturgefälle wandern..

C. WAGNER hat in seiner Arbeit über die thermodynamische Behandlung stationärer Zustände in nicht isothermen Systemen (loc. cit.) eine thermodynamische Theorie des LUDWIG-SORET-Effekts in allgemeiner Form entwickelt. Die spezielle Anwendung auf die hier interessierenden Mischkristallsysteme, die gleichfalls bereits von C. WAGNER unter Benutzung des von mir (loc. cit.) mitgeteilten Versuchsmaterials durchgeführt worden ist, führt zu folgender für ideale Mischungen gültigen Gleichung für kationisch leitende Mischkristalle:

$$\frac{dx_2}{dT} = \frac{x_1 \cdot x_2 (E_1^* - E_2^*)}{R \cdot T^2}, \quad (9)$$

[Gleichung (24c) bei C. WAGNER], worin  $x$  den Molenbruch der Komponenten des Mischkristalls,  $E^*$  wie in der Gleichung des thermoelektrischen Homogeneffekts [vgl. Gleichung (7) und (8)], die elementaren Überföhrungswärmen der beiden beweglichen Ionensorten bedeuten. Die thermolytische Konzentrationsänderung eines Bestand-

teils  $\frac{dx}{dT}$  ist also von der Grösse  $(E_1^* - E_2^*)$  abhängig, deren Wert nach Gleichung (9) aus thermolytischen Daten berechnet werden kann. Weiter folgt nach WAGNER aus Gründen der Phasenstabilität, dass das Salz desjenigen Kations, das die grössere Überföhrungswärme hat, sich an Stellen niedrigerer Temperatur anreichert. Die oben formulierte empirische Regel lässt sich also auf Grund der thermodynamischen Gleichung (9) qualitativ in genau der gleichen Weise wiederholen, wenn statt der Ablösungsarbeit  $E$  die Überföhrungswärme  $E^*$  gesetzt wird. Noch zwingender als schon durch die Diskussion der zwischen Ablösungsarbeit und thermoelektrischem Homogeneffekt bestehenden Beziehung wird daher der Gedanke nahegelegt, dass „Aktivierungs-

wärme“ und „Überführungswärme“ der Ionen fester Salze identische Grössen sind. Streng sollte zunächst gelten:

$$E_1^* - E_2^* = E_1 - E_2, \quad (10)$$

woraus dann vielleicht auch auf Identität der Einzelgrössen geschlossen werden könnte:

$$E_1^* = E_1; \quad E_2^* = E_2. \quad (10a)$$

Experimentell sichergestellt ist Gleichung (10) bereits im Falle der  $\alpha$ -Mischkristalle ( $CuJ-AgJ$ ), (Unabhängigkeit der Überführungszahlen von der Temperatur) in der Form (siehe oben):

$$E_1^* - E_2^* = E_1 - E_2 = 0.$$

Eine weitere Prüfung von Gleichung (10) ist auf folgendem Wege möglich: Man bestimmt Leitfähigkeit und Überführungszahlen von Mischkristallen verschiedener Konzentration und Temperatur, wodurch man Gleichung (1a) bzw. (1b) und daraus ( $E_1 - E_2$ ) erhält. Man bestimmt ferner durch thermolytische Untersuchungen der gleichen Mischkristalle im gleichen Temperaturgebiet nach Gleichung (9) ( $E_1^* - E_2^*$ ). Identität beider Ausdrücke würde die Identität der Einzelgrössen nach Gleichung (10a) zum mindesten sehr wahrscheinlich machen.

Um die Prüfung exakt durchführen zu können, sind ziemlich umfangreiche experimentelle Untersuchungen erforderlich, die bisher — abgesehen vom Beispiel der  $\alpha$ -Mischkristalle ( $CuJ-AgJ$ ) — für eine strenge Rechnung in keinem Falle in genügender Vollständigkeit vorliegen. Bis zur Ergänzung des experimentellen Materials muss also diese Frage offen bleiben. Immerhin besteht auf Grund der angeführten Argumente eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür, dass die Frage nach der Identität der beiden Grössen in positivem Sinne zu beantworten sein wird, so dass eine Auswertung von Gleichung (7) unter Benutzung der aus der Leitfähigkeits- bzw. der ganz analogen Diffusionsgleichung (1) bekannten Aktivierungswärmen der Ionen an Stelle ihrer Überführungswärmen wenigstens versuchsweise gestattet sein möge. Die Berechnung ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 3 für die Silbersalze, in Tabelle 4 für die Bleisalze durchgeführt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Für die formelmässige Darstellung der spezifischen Leitfähigkeit des Chlor- und Bromsilbers ist streng genommen eine zweigliedrige Gleichung (1b) erforderlich, wonach die Silberionen durch je zwei Konstanten  $E$  charakterisiert sind (vgl. A. SMEKAL, loc. cit.). Da bei der Darstellung durch die einfache VAN 'T HOFFsche Gleichung die Abweichungen nur gering sind, ist hierauf bei den nachfolgenden Berechnungen keine Rücksicht genommen worden.

Tabelle 3.

	$T^{\circ}$ abs.	$\frac{d\varphi^{II}}{dT} \cdot 10^3$ ber. I Volt/Grad	$E^{Ag+}$ cal	$-\frac{E^{Ag+}}{T \cdot F} \cdot 10^3$ $= \frac{d\varphi^{II}}{dT} \cdot 10^3$ ber. II Volt/Grad	" = ber. I ber. II
<i>AgCl</i>	400	-1.31	22000	-2.41	0.54
<i>AgCl</i>	500	-1.11	22000	-1.91	0.58
<i>AgCl</i>	600	-0.90	22000	-1.59	0.57
<i>AgBr</i>	400	-1.32	20600	-2.24	0.59
<i>AgBr</i>	500	-0.97	20600	-1.97	0.49
<i>AgBr</i>	600	-0.63	20600	-1.49	0.42
$\beta$ - <i>AgJ</i>	400	-1.19	19100	-2.07	0.57
$\alpha$ - <i>AgJ</i>	623	-0.30	1200	-0.08	3.75
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>S</i>	500	+0.18	3200	-0.28	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>S</i>	600	+0.18	3200	-0.23	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>S</i>	700	+0.18	3200	-0.20	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>Se</i>	500	+0.20	2900	-0.25	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>Se</i>	600	+0.20	2900	-0.20	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>Se</i>	700	+0.20	2900	-0.18	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>Te</i>	500	+0.46	2700	-0.23	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>Te</i>	600	+0.46	2700	-0.19	—
$\alpha$ - <i>Ag<sub>2</sub>Te</i>	700	+0.46	2700	-0.16	—

Tabelle 4.

	$T^{\circ}$ abs.	$\frac{d\varphi^{II}}{dT} \cdot 10^3$ ber. I Volt/Grad	$E^{Pb^{++}}$ cal	$E^{x-}$ cal	$n_{Pb^{++}}$	$\frac{n \cdot E^{Pb^{++}}}{z \cdot T \cdot F} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$\frac{(1-n) E^{x-}}{z \cdot T \cdot F} \cdot 10^3$ Volt/Grad	$-\frac{n \cdot E}{z \cdot T \cdot F} \cdot 10^3$ $= \frac{d\varphi^{II}}{dT} \cdot 10^3$ ber. II Volt/Grad
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	300	-0.69	—	10960 <sup>1)</sup>	0	—	-1.58	+1.58
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	400	-0.69	—	10960	0	—	-1.19	+1.19
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	500	-0.69	—	10960	0	—	-0.95	+0.95
<i>PbCl<sub>2</sub></i>	600	-0.69	—	10960	0	—	-0.79	+0.79
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	450	—	30000 <sup>1)</sup>	9360 <sup>1)</sup>	0	—	-0.90	+0.90
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	500	+0.50	30000	9360	0.10	+0.13	-0.82	+0.69
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	520	+0.45	30000	9360	0.25	+0.31	-0.59	+0.28
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	540	+0.39	30000	9360	0.40	+0.48	-0.46	-0.02
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	560	+0.35	30000	9360	0.55	+0.66	-0.33	-0.33
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	580	+0.30	30000	9360	0.72	+0.81	-0.20	-0.61
<i>PbJ<sub>2</sub></i>	600	+0.26	30000	9360	0.80	+0.87	-0.13	-0.74

1) W. SEITH, Z. Physik 56, 802. 1929.

Betrachtet man zunächst die drei kationisch leitenden Silberhaloide (Tabelle 3), so erscheint das Ergebnis recht befriedigend, da Grössenordnung und Richtung des nach Gleichung (7) berechneten thermoelektrischen Homogeneffekts richtig herauskommt. Der Quotient der nach beiden Methoden berechneten Werte ( $=\alpha$ , siehe Tabelle 3) ist von der Temperatur nahezu unabhängig und hat für  $AgCl$ ,  $AgBr$  und  $\beta\text{-}AgI$  übereinstimmend den Wert  $\sim 0.5$ . Es treten also beim Vergleich beider Reihen systematische Abweichungen auf, die durch die Verwendung der nur näherungsweise bekannten partiellen Entropien in Gleichung (4e) veranlasst sein könnten<sup>1)</sup>. Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei den übrigen Silbersalzen ( $Ag_2S$ ,  $Ag_2Se$ ,  $Ag_2Te$ ) und den Bleisalzen [ $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ]<sup>2)</sup>, die bei Berechnung nach der einen Methode einen positiven, bei Berechnung nach der anderen Methode einen negativen thermoelektrischen Homogeneffekt ergeben. Da bei den drei gut leitenden Silbersalzen die gesamte Thermokraft sowie der nach Gleichung (4e) berechnete Heterogeneffekt nur sehr klein sind, so würde hier eine nur geringe Änderung der für die Berechnung des Heterogeneffekts zugrunde gelegten (abgeschätzten) partiellen Entropien ausreichen, um in Übereinstimmung mit der die Leitfähigkeitsdaten benutzenden Berechnungsweise gleichfalls negative Werte zu erhalten, so dass der Widerspruch verschwinden würde.

Beim Bleichlorid (und Bleibromid) dagegen ist die Diskrepanz zu gross, als dass sie durch günstigere Näherungsannahmen beseitigt wer-

1) Ein Urteil über den Grad der erreichten Annäherung bei der Abschätzung der partiellen Entropien lässt sich gewinnen, wenn man die Berechnung des thermoelektrischen Homogeneffekts für Ketten mit geschmolzenen Salzen nach Gleichung (2) mit den gleichen Näherungsannahmen wie bei den festen Salzen durchführt, da nach den bisher vorliegenden Untersuchungen an flüssigen Systemen (wässrigen Lösungen) auch für geschmolzene Salze kleine Überführungswärmen bzw. thermoelektrische Homogeneffekte zu erwarten sind. Nach EASTMAN (loc. cit., vgl. auch C. WAGNER, loc. cit.) berechnen sich aus thermoelektrischen Daten für die Ionen in Lösungen Werte, die zwischen 0 und 300 cal/Mol liegen; für das Wasserstoffion ergibt sich ein höherer Wert von  $\sim 2800$  cal/Mol. Demgegenüber erhält man für das geschmolzene Chlorsilber mit  $\frac{d\varphi^I}{dT} \approx 0.40 \cdot 10^{-3}$  Volt/Grad eine Überführungswärme von etwa 7000 cal/Mol, für geschmolzenes Bromsilber mit  $\frac{d\varphi^{II}}{dT} \approx 0.30 \cdot 10^{-3}$  Volt/Grad eine Überführungswärme von etwa 5000 cal/Mol. Diese Werte sind vergleichsweise eher zu gross als zu klein, so dass bei verfeinerten Annahmen über die Grösse der partiellen Entropien eine Verbesserung des Quotienten  $\alpha$  kaum zu erwarten ist. 2) Beim  $PbBr_2$  liegen die Verhältnisse ebenso wie beim  $PbCl_2$  (vgl. Tabelle 2).

den könnte. Berechnet man also unter Zugrundelegung des als „Restkomponente“ erhaltenen Homogeneffekts  $\left( = \frac{dq^{II}}{dT} \text{ ber. I} \right)$  die Überführungswärmen der beiden Bleisalze nach Gleichung (7), so erhält man hierfür negative Werte, während zunächst nur positive Überführungswärmen einen Sinn zu haben scheinen und aus den Leitfähigkeitsdaten sich ergeben. (C. WAGNER<sup>1)</sup>) Umgeht diese Schwierigkeit durch die loc. cit. zunächst nur für  $PbCl_2$  näher begründete, auf speziellen Vorstellungen über den Leitungsmechanismus beruhende Annahme, dass bei der Elektrizitätsbewegung im festen  $PbCl_2$  mit dem Ionenstrom gleichzeitig ein Energiestrom in umgekehrter Richtung wie dieser fließt, womit sich ein negativer Wert der Überführungswärme ableiten lässt. Die Übertragung des hierbei für die Platzwechselbewegung im  $PbCl_2$  angenommenen Fehlstellenmechanismus auf die kationischen Leiter würde in der Mehrzahl der untersuchten Fälle zu den gleichen Widersprüchen führen, die bei der Anwendung auf die anionischen Leiter ( $PbCl_2$  und  $PbBr_2$ ) vermieden werden. Man wird deshalb für die Silberionen in den Silberhalogeniden (und ebenso für die Kupferionen der Kupfersalze) einen anderen Leitungsmechanismus annehmen müssen, der eine positive Überführungswärme liefert.

Eine Sonderstellung nimmt das bipolar leitende Bleijodid ein. Der als „Restkomponente“  $\left( = \frac{dq^{II}}{dT} \text{ ber. I} \right)$  berechnete Homogeneffekt hat bei allen Temperaturen nahezu den gleichen Wert und positives Vorzeichen. Dagegen sind die auf Grund der Leitfähigkeitsdaten nach Gleichung (7) berechneten Werte  $\left( = \frac{dq^{II}}{dT} \text{ ber. II} \right)$  mit der Temperatur stark veränderlich. Sie haben bei tiefen Temperaturen, bei denen die Anionenleitung überwiegt, positives Vorzeichen, nehmen mit steigender Temperatur bis auf Null ab und erhalten im Gebiet überwiegender Kationenleitung negatives Vorzeichen. Die bei tiefen Temperaturen zu beobachtende Übereinstimmung bezüglich des Vorzeichens und der Grössenordnung der nach beiden Methoden gewonnenen Daten ist also nur zufälliger Natur. Würde man für die Platzwechselbewegung der  $Pb^{IV}$ -Formen Fehlstellenmechanismus, für die Jodionen „normalen“ Platzwechselmechanismus annehmen dürfen, dann würde man im betrachteten Temperaturgebiet von der Temperatur unabhängigen Homogeneffekte von gleichem Vorzeichen, wie die nach Methode I berechneten erhalten.

<sup>1)</sup> C. WAGNER, Ann. Physik 6, 370. 1930.



Tabelle 5.

$T^{\circ}$ abs.	<i>AgCl</i>			<i>AgBr</i>			<i>PbCl<sub>2</sub></i>		
	$E^*$ cal	$E^y$ cal	$E$ cal	$E^*$ cal	$E^y$ cal	$E$ cal	$E^*$ cal	$E^y$ cal	$E$ cal
400	+12100	+9900	+22000	+12100	+ 8500	+20600	-6340	+17300	+10060
500	+12100	+9200	+22000	+11200	+ 9400	+20600	-7940	+18900	+10960
600	+12100	+9600	+22000	+ 8700	+11900	+20600	-9520	+20480	+10960

Die auf Grund des bisher vorliegenden Materials durchgeführten Berechnungen führen mithin nur teilweise zu einem befriedigenden Ergebnis. Die als einfachste Möglichkeit versuchsweise vorausgesetzte Identität von Überführungswärme und Ablösungsarbeit der Ionen in festen Salzen, für die eine Reihe von Gründen angeführt werden konnten, ist generell wenigstens nicht vorhanden. Damit bleibt die Aufgabe, den thermoelektrischen Homogeneffekt auf einem zweiten unabhängigen Wege quantitativ zu berechnen, einstweilen noch ohne endgültige Lösung. Voraussetzung hierzu ist, dass der zunächst nur qualitativ erkennbare Zusammenhang zwischen Überführungswärme und Temperaturkoeffizient der Ionenbeweglichkeit theoretisch genauer erfasst wird. Trotz vielfacher Bemühungen haben ja gerade auch die Versuche zur Deutung der Temperaturabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit noch nicht zu endgültigen Vorstellungen über den Mechanismus des Platzwechselvorgangs in Kristallen geführt. Auf dem weiter oben angegebenen Wege (siehe S. 337) zur Prüfung der Gleichung (10) dürfte zur Klärung auch dieser Frage weiteres Material beigebracht werden können, das von einer Theorie der Ionenbeweglichkeit in festen Salzen berücksichtigt werden muss. Einstweilen wird man schliessen müssen, dass „Überführungswärmen“ ( $E^*$ ) und „Aktivierungswärmen“ ( $E$ ) sich nicht vollständig miteinander decken, so dass die zwischen beiden Grössen zweifellos bestehende Beziehung durch eine Gleichung von der Form (vgl. Tabelle 5):

$$E^* + E^y = E \quad (10b)$$

auszudrücken sein würde. Gleichung (1) geht damit über in:

$$\alpha = A \cdot e^{-\frac{E^* + E^y}{RT}}, \quad (1e)$$

wobei die Realität der Zusatzgrösse  $E^y$  und deren physikalische Bedeutung vorläufig dahingestellt bleiben mag.

Halle, Physikal.-chem. Laborat. d. Chem. Instituts d. Universität.

# Beitrag zum Wachstum und Auflösen nichtpolarer Kristalle.

Von

I. N. Stranski.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 11. 30.)

Vorliegender Beitrag enthält Angaben über Wachstum und Auflösen von typisch homöopolaren und metallischen Kristallen. Es werden ausserdem noch einige Angaben betreffend die katalytischen und Verfestigungserscheinungen gegeben.

1. Das Problem des Kristallwachstums wurde vor nicht geraumer Zeit unabhängig voneinander und fast in gleicher Weise von KOSSEL<sup>1)</sup> und vom Verfasser<sup>2)</sup> in Angriff genommen, indem nämlich beide am Beispiel des *NaCl*-Kristalls die Wachstums- und Lösungsvorgänge an Hand von Abtrennungsarbeiten der einzelnen Kristallbausteine durchzuführen versuchten<sup>3)</sup>. Auf diese Weise ergab sich für das *NaCl* die Würffläche als energetisch besonders bevorzugt. Die andern Flächen sind gewissermassen als Felder von Würfelkanten und -ecken zu betrachten. Es folgt weiter, dass sowohl das Wachstum, wie auch das Auflösen des Würfels an den Ecken beginnt und in einionigen Netzebenen vor sich fortschreitet. Letzteres war schon früher von anderen Forschern angenommen worden<sup>4)</sup>. Ein wesentliches Ergebnis ist auch dies, dass die Ecken und Kanten beim *NaCl*-Würfel (wie auch ganz allgemein an entsprechenden Formen bei allen einfachen heteropolaren Kristallen) am allerwahrscheinlichsten von Ionen (Molekeln) besetzt sind, da deren Abtrennungsarbeiten bedeutend grösser ausfallen als diejenige eines Bausteines vom halben Kristall<sup>5)</sup>. Sowohl das Wachs-

<sup>1)</sup> W. KOSSEL, Nachr. Götting. Ges., math.-phys. Kl. **1927**, 135. FALKENHAGEN, Quantentheorie und Chemie, erster Vortrag. Leipzig 1928. Naturw. **18**, 901. 1930.

<sup>2)</sup> I. N. STRANSKI, Jb. d. Univ. Sofia **24**, phys.-math. Fak. **2**, 297. 1927 bis 1928. Z. physikal. Ch. **136**, 259. 1928.

<sup>3)</sup> Die Vorgänge am *NaCl*-Kristall sind ausführlicher in einer neueren Arbeit enthalten (Jb. d. Univ. Sofia **26**, phys.-math. Fak. **2**, 167. 1929 bis 1930), welche demnächst auch in Deutsch erscheinen wird.

<sup>4)</sup> M. VOLMER, Z. physikal. Ch. **102**, 270. 1922. K. SPANGENBERG, Z. Krist. **59**, 383. 1923 bis 1924. H. BRANDES, Z. physikal. Ch. **126**, 198. 1927.

<sup>5)</sup> Die Abtrennungsarbeit eines Bausteines, welcher am halben Kristall angelagert ist, ist gleich dem Energiebetrag, welcher jedem einzelnen Baustein durchschnittlich zugeführt werden muss, um das Gitter unendlich zu verdünnen.

tum wie auch das Auflösen ist am Anfang jeder neuen Netzebene (wie auch am Anfang jeder neuen Reihe längs der Netzebene) mit Hemmungen verbunden.

Die an den heteropolaren Kristallen erhaltenen Ergebnisse sind aber keineswegs als allgemein gültig zu betrachten, wie es gelegentlich geschieht. So kommt man z. B. bei einem idealisierten homöopolaren Kristall<sup>1)</sup>, bei dem man in erster Annäherung nur mit Anziehungskräften zwischen den Bausteinen rechnen kann, zu wesentlich anderen Resultaten. Während nämlich das Auflösen auch in diesem Falle von den Ecken und Kanten beginnen wird, wird die Bildung von neuen Netzebenen umgekehrt jetzt von den Flächenmitten leichter geschehen.

Ich möchte hierbei die Aufmerksamkeit auf einen Umstand lenken, der vielleicht für viele Erscheinungen von Bedeutung sein könnte. Während nämlich beim *NaCl*-Würfel die Ecken und Kanten im Gleichgewicht von Bausteinen besetzt sind, werden bei einem entsprechenden homöopolaren Kristall (einfaches kubisches Gitter) dieselben Orte unbesetzt bleiben<sup>2)</sup>. Dabei sollen die Bezeichnungen

1) W. KOSSEL in FALKENHAGEN, loc. cit., S. 17. Vgl. auch I. N. STRANSKI und Z. C. MUTAFTSCHIEW, Z. Elektrochem. **35**, 393. 1929. I. N. STRANSKI, Z. Elektrochem. **36**, 25. 1930.

2) Dass die Ecken und Kanten ganz allgemein gerundet sein sollen, ist eine des öfteren anzutreffende Meinung, die gewöhnlich durch unübersichtliche Oberflächenspannungsbetrachtungen gestützt wird. Herrn VOLMER verdanke ich hingegen den Hinweis auf eine Stelle bei J. W. GIBBS (Thermodynamische Studien, S. 380, Anm. 2, Leipzig 1892), in welcher Schlüsse über das Wachstum eines (homöopolaren) Kristalls enthalten sind, die schon sehr nahe an den obigen herankommen. Es sei davon folgender Auszug gegeben: „... Da die Molekeln an den Ecken und Kanten eines vollkommenen Kristalls weniger fest in ihrer Stellung gehalten werden, als die in der Mitte einer Fläche, so können wir annehmen, dass, wenn die Bedingung theoretischen Gleichgewichts erfüllt ist, einige der äussersten Molekularschichten auf jeder Kristallfläche nach den Kanten zu unvollständig sind. Die Grenzen dieser unvollständigen Schichten schwanken wahrscheinlich in dem Mass, wie einzelne Molekeln sich an den Kristall anlagern oder sich von ihm loslösen, jedoch nicht so, dass eine Schicht von einer Fläche messbarer Grösse völlig entfernt wird, um wieder einfach durch die Unregelmässigkeiten der Bewegungen der Einzelmolekeln hergestellt zu werden. Einzelne Molekeln oder kleine Gruppen von solchen mögen sich allerdings auf den Flächen ablagern, sie werden aber schnell entfernt werden, und werden aus den Mitten der Seiten Molekeln abgestossen, so werden diese Lücken baldigst ausgefüllt, auch wird die Häufigkeit solcher Vorgänge nicht so gross sein, dass die allgemeine Glätte der Fläche gestört wird, ausgenommen an den Kanten, wo die Flächen etwas abfallen, wie vorher beschrieben wurde. Nun ist ein fortgesetztes Wachstum einer Kristallfläche unmöglich, wenn nicht neue Schichten gebildet werden können.

besetzt und unbesetzt nur den wahrscheinlicheren (den länger andauernden) Zustand kennzeichnen.

Der grösseren Anschaulichkeit wegen können wir uns der schematischen Bezeichnungsweise, welche KOSSEL für diesen Kristall eingeführt hat, bedienen. In einem einfachen Würfelgitter ist ein Atom des Kristallinneren von 6 nächsten Nachbaratomen — der Abstand sei mit  $r$  bezeichnet — umgeben. Die zweitnächsten Nachbarn, im Abstand  $r\sqrt{2}$ , sind 12 und die dritt-

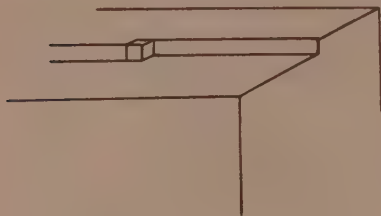


Fig. 1.

nächsten, im Abstand  $r\sqrt{3}$ , sind 8. Ziehen wir nur diese 26 Nachbarn in Betracht, so ergibt sich die Abtrennungsarbeit vom halben Kristall (Fig. 1) als eine solche zur Abtrennung von 3 ersten Atome, 6 zweiten und 4 dritten. Dieselbe setzt KOSSEL schematisch gleich

$$3/6/4.$$

Für das Atom, welches die Würfecke einnimmt, erhält man dann die Abtrennungsarbeit

$$3/2/1.$$

Das Eckenatom wird demnach im Gleichgewichtszustand mit der angrenzenden Phase (definiert durch den Zustand der Bausteine am

Dies erfordert einen Wert von  $\mu''_1$ , welcher den durch Gleichung (665) gegebenen um eine endliche Grösse übertreffen mag“ (gemeint ist eine gewisse endliche Übersättigung). „Da die Schwierigkeit der Bildung einer neuen Schicht bei ihrer Anlage oder nahe dabei, vorhanden ist, so kann der erforderliche Wert von  $\mu''_1$  unabhängig von der Grösse der Fläche sein, wenn diese nicht sehr klein ist. Der zum Wachsen des Kristalls erforderliche Wert von  $\mu''_1$  wird indessen für die verschiedenen Arten der Flächen verschieden sein, und wahrscheinlich am grössten für die Fläche mit kleinstem  $\sigma$ ...

Es scheint nicht, dass irgendein Teil der Operation der Entfernung einer Molekularschicht eine besondere Schwierigkeit darbietet, welche so ausgeprägt ist, wie die bei der Anlage einer neuen Schicht; immerhin müssen die Werte von  $\mu''_1$ , welche eben die verschiedenen Stufen dieses Vorgangs ermöglichen, etwas verschieden sein, und daher muss zu einer fortdauernden Auflösung des Kristalls der Wert von  $\mu''_1$  (um eine endliche Grösse) kleiner sein, als ihn die Gleichung (665) gibt. Es ist wahrscheinlich, dass dies besonders für diejenigen Seiten gilt, für welche  $\sigma$  die kleinsten Werte hat. Die Wirkung einer (wenn auch so langsam als möglich bewirkten) Auflösung des Kristalls ist daher die Erzeugung einer Gestalt, welche von der des theoretischen Gleichgewichts wahrscheinlich im entgegengesetzten Sinne abweicht, wie die eines wachsenden Kristalls.“

halben Kristall) fehlen und die drei Kantenreihen nach sich aufrollen; die durch das Ablösen des Eckenatoms entblößten 3 Atome (vgl. Fig. 2) besitzen die Abtrennungsarbeit

$$3/5/2,$$

also wiederum eine kleinere, als die vom halben Kristall. Mit dem Abrollen dieser drei Reihen wird jedoch noch kein Gleichgewichtszustand erreicht, und die weiter abgebaute Ecke wie sie in Fig. 3 abgebildet ist, enthält ebenso noch 6 Atome, die lockerer als am halben Kristall gebunden sind. Die Art dieses Abbaues ist dadurch gekennzeichnet, dass die Kanten durch Rhombendodekaeder- und die Ecken durch Oktaederflächen abgestumpft ist. Ein Gleichgewichtskörper würde auf diese Weise überhaupt nicht zu erreichen sein. Erst durch das Auftreten von Ikositetraederflächen ist dies denkbar, denn erst

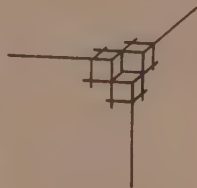


Fig. 2.

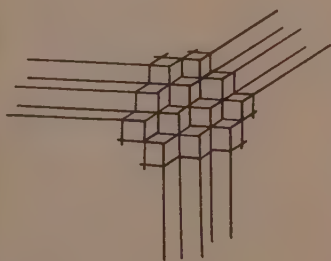


Fig. 3.

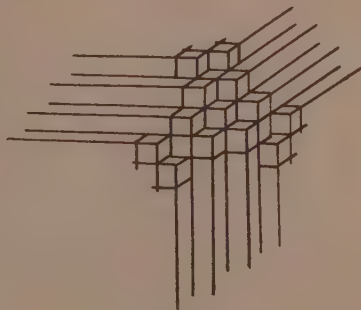


Fig. 4.

dann ist der Fall realisierbar, dass alle am losesten gebundenen Atome eine Abtrennungsarbeit gleich derjenigen eines Atoms am halben Kristall besitzen. In Fig. 4 sind die Rhombendodekaeder-, Oktaeder- und Ikositetraederflächen in ihren kleinstmöglichen Abmessungen dargestellt<sup>1)</sup>. An einer Würfecke werden somit mindestens 6 Orte

<sup>1)</sup> Die hier gezogenen Schlüsse haben selbstverständlich eine gewisse Ähnlichkeit mit den auf Grund von Oberflächenenergiebetrachtungen gefolgerten (vgl. insbesondere M. YAMADA, Physikal. Z. 25, 289. 1924), da sie eine gemeinsame Wurzel haben: Abtrennungsarbeiten einerseits von Bausteinen, andererseits von ganzen Kristallstücken. Aus Oberflächenenergiewerten kann man bekanntlich nichts über eventuelle Umwandlungen an den Flächen eines genügend grossen Kristalles aus-



dicht benachbart vorhanden sein, die günstigste Anlagerungsmöglichkeit bieten.

Die Auflösung eines homöopolaren Kristalls wird wohl ziemlich glatt verlaufen (nicht wie bei einem heteropolaren Kristall), insofern es beim Lösungsbeginn keine fester gebundene Bausteine gibt; angegriffene Netzebenen werden stets vorhanden sein.

Beim Wachstum werden die Ecken und Kanten zunächst weitgehend ausgeheilt, entsprechend den grösseren Wachstumsgeschwindigkeiten der sie abstumpfenden Flächen. Aber das richtige Wachstum, welches in der Anlage von neuen Netzebenen besteht, wird durchweg von den Flächenmitten ausgehen, wobei die zunächst angelagerte Molekel die Abtrennungsarbeit

$$1/4/4$$

haben wird. Demnach wird (bei konvexen Formen) das Wachstum stets mit beträchtlichen Hemmungen verbunden sein.

Derartige Überlegungen lassen sich auf jedes andere Gitter übertragen<sup>1)</sup>.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass, solange an (einfachen) heteropolaren Kristallen praktisch nur eine einzige Flächenart auftreten kann, die mit geringster spezifischer Oberflächenenergie, bei den homöopolaren Kristallen stets auch die Flächen mit grösster spezifischer Oberflächenenergie vorhanden sein müssen.

2. Die metallischen Kristalle könnten vielleicht näherungsweise als homöopolar betrachtet werden, aber nur insoweit, als sie durch Anlagerung neutraler Atome heranwachsen oder sich in solche lösen, wie etwa beim Sublimieren. Enthält die Umgebung anstatt Atome Ionen wächst oder löst sich etwa der metallische Kristall, als Elektrode in einem Elektrolyten eingetaucht, so entsteht eine Komplikation wenigstens dadurch, dass er freie Elektronen besitzt: über die Gitterkräfte, die beim normalen Wachstum wirken, überlagern sich jetzt noch Kräfte rein elektrostatischer Art. Wie sich diese Kräfte

sagen. Daher die Differenzen in den Ergebnissen beider Ausgangspunkte. Vernachlässigt man z. B. die Wirkung der dritten Nachbarn, so fällt die Ikositetraederfläche nach obigem weg. Die Rhombendodekaederfläche muss nebst der Oktaederfläche auch dann noch vorhanden sein. Nach YAMADA, loc. cit., S. 295, ist jedoch nur die Oktaederfläche zu erwarten.

<sup>1)</sup> Ich bin der Meinung, dass diese Betrachtungsweise auch in ihrer einfachsten Form Aufschluss geben kann über die Entstehung mancher Kristallformen, wie etwa die vom Diamant bekannten.

auswirken werden, lässt sich aber unschwer übersehen. Die Kanten und noch mehr die Spitzen werden eine wesentlich grössere Ladungsdichte haben, und beim Lösungsvorgang wird dieselbe die Abstossung von Bausteinen aus den Ecken und Kanten stark begünstigen. Beim Wachstum wird jetzt aber die Reihenfolge der Anlagerungsenergien sicherlich nicht dieselbe sein wie beim homöopolaren Kristall. Es wird vielmehr der Kristall wahrscheinlich leichter von den Ecken aus als von den Flächenmitten weiterwachsen. Es ist sogar plausibel, dass neue Netzebenen an den vollkommen ausgeheilten (oder gar überheilten) Ecken sich so schnell anlagern würden, dass sie nur unvollkommen oder überhaupt nicht auswachsen. Das Metall wird dann nadel- oder fadenförmig ausgeschieden, was bekanntlich auch gewöhnlich der Fall ist.

Man könnte nun noch weiter gehen und Erwägungen darüber anstellen, wie das elektrolytische Wachstum und Auflösen verzögert werden könnte. Der Gedanke liegt nahe, dass man dies durch Zufügung zur Lösung von passend gebauten fremden Molekeln erreichen könnte, welche leicht an den Ecken (und Kanten) des Kristalls adsorbiert werden. Beim Wachstum werden dann die Flächenmitten als Netzebenenbildner eher zur Geltung kommen und zu einer guten Flächenausbildung beitragen<sup>1)</sup>. Beim Auflösen wird gewissermassen eine Passivierung eintreten<sup>2)</sup>. In Fig. 5 sind schematisch solche Molekeln dargestellt, die zweckmässig mit einem unsymmetrischen Dipol versehen sind, a) für den Wachstumsvorgang, b) für den Lösungsvorgang<sup>3)</sup>.

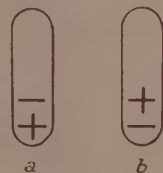


Fig. 5.

<sup>1)</sup> Dies wird anscheinend gut durch die Ergebnisse von F. FÖRSTER und H. DECKERT (Z. Elektrochem. 36, 901. 1930) bestätigt.

<sup>2)</sup> Der Fall, dass ein (metallischer) Kristall dadurch resistenzfähiger (passiviert) gemacht würde, dass nur ein geringer Teil der an der Oberfläche sich befindenden Bausteine verfestigt werden, nämlich die am losesten haftenden, von denen die Auflösung ihren Anfang nimmt, wurde schon früher von Herrn MUTAFTSCHIEW und mir (loc. cit.) als möglich hingestellt. Es wird eine „dimensionslose Verbindung“ oder eine „Adpunction“ ganz allgemein dann vorliegen, wenn ein Baustein in einer Sonderstellung durch fremde Molekeln verfestigt wird, etwa ein Eckenbaustein oder ein Baustein am halben Kristall. Eine „eindimensionale Verbindung“, entsprechend einer „Adlineation“, wird beispielsweise vorliegen bei einer Kantenverfestigung oder bei der Verfestigung des Randes einer unvollständigen Netzebene.

<sup>3)</sup> Die Dipole sind nur als anschauliche Gebilde genommen. Freilich kommt es mehr auf die Abtrennungsarbeit an, als auf das Kraftgesetz.

3. Zum Schluss sei noch kurz auf die Ergebnisse zurückgekommen, die zur Deutung von katalytischen und Verfestigungsvorgängen von Interesse sein könnten.

Zunächst sei im Zusammenhang damit nochmals betont, dass an den homöopolaren Kristallen stets Flächen grosser spezifischer Oberflächenenergie auftreten, wodurch sie die Gelegenheit sehr fester Anlagerung bieten. Dabei ist es sicherlich von Bedeutung, dass die Orte solcher Anlagerungsmöglichkeiten in grosser Anzahl nahe aneinander liegen (vgl. insbesondere Fig. 3 und 4). Wollte man deshalb einerseits die heteropolaren Kristalle mit den homöopolaren andererseits hinsichtlich ihrer Adsorptionsfähigkeit (bei sehr geringer adsorbierten Menge, d. h., wenn praktisch noch allein die „aktiven Zentren“ wirksam sind) und also auch hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit vergleichen, ohne auf die Verschiedenheit Rücksicht zu nehmen, welche in der Bindungsart dieser beiden Kristallarten vorhanden ist<sup>1)</sup>, so ergibt sich ein unzweifelhafter Vorzug für die homöopolaren Kristalle. Es können nämlich gewiss auch bei den heteropolaren Kristallen Kristalllücken geschaffen werden und es werden auch gelegentlich unausgewachsene Netzebenen auftreten, wodurch Orte mit immerhin beträchtlichen Anlagerungsenergien entstehen können, aber alle diese Orte sind, im Gegensatz zum homöopolaren Kristall, nur vereinzelt zu treffen<sup>2)</sup>.

Dieser Vergleich bezieht sich nur auf reine Kristalle. Für den Fall von Mischungen ist durch die hier durchgeführte Betrachtungsweise eine Fülle von an sich interessanten Möglichkeiten denkbar. Es wäre aber gegenwärtig wohl doch noch verfrüht, diese alle zwecks einer Auswertung an Hand der vorhandenen experimentellen Resultate

<sup>1)</sup> Die Berücksichtigung der Verschiedenartigkeit der Bindungskräfte besorgen sozusagen die Kristalle selbst, indem sie auswählend adsorbieren. Hier kommt es aber mehr auf die relative Abschätzung der Anzahl und gegenseitige Lage der „aktiven Stellen“ an.

<sup>2)</sup> Es sind auch Fälle bekannt, wo bei heteropolaren Kristallen Flächen auftreten, die anscheinend als besät mit derartigen Orten starker Anlagerungsenergien zu betrachten sind. Diese Flächen entstehen aber erst beim Wachstum unter Einwirkung von passend gebauten fremden Molekeln, die sich an dem Wachstumsprozess gewissermassen aktiv beteiligen, indem sie stark an diesen Flächen adsorbiert werden. Aber auch dann sind sie höchstwahrscheinlich als unvollständige Flächen zu betrachten, d. h. als Flächen, bei denen die Oberflächenbausteine nur teilweise vorhanden sind. Als Beispiel hierfür könnte man die Oktaederfläche am  $\text{NaCl}$  heranziehen, die beim Auskristallisieren desselben aus harnstoffhaltiger Lösung entsteht.

tate<sup>1)</sup> anzugeben. Es sei auch deshalb hier nur noch ein einziger Fall dieser Art als Beispiel herangezogen. Es handelt sich um die Verfestigung, die ein Gitter (bestehend aus Atomart *A*) durch fremde Atome *B* dadurch erfahren kann, dass die Bindung zwischen ein Atom *A* und ein Atom *B* stärker ist, als zwischen den Atomen *A* untereinander. Dann kann ein Atom *B*, indem es eine Kristallecke einnimmt, dieselbe stabilisieren, so dass eine Abstumpfung derselben wenigstens verzögert wird. Eine wirksame Verfestigung des ganzen Kristalls wäre aber nur dann zu erwarten, wenn der Kristall an allen Stellen, wo normal der Abbau beginnen kann, geschützt ist. Am anschaulichsten wirkt der Fall, in dem alle Ecken an demselben Kristallstück (z. B. die acht Ecken am Würfel) gleichzeitig von je einem Atom *B* besetzt sind. Denn so sind alle Kanten von beiden

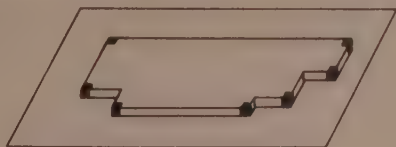


Fig. 6.

Enden geschützt und können auch ihrerseits die von ihnen eingeschlossenen Netzebenen schützen. Der Kristall wird aber stets wirksam genug geschützt, wenn an fast allen zur Auflösung gelangenden Netzebenen sich Besetzungen ergeben, die sich bei der Verfestigung der Netzebenen gegenseitig unterstützen können. In Fig. 5 ist dies für eine einzelne Netzebene dargestellt. Die schwarzen Würfel darin sollen Atome *B* bedeuten. Sie besetzen Stellen, die normal alle am leichtesten anzugreifen wären. Es ist auch verständlich, dass die zur Verfestigung zuzusetzende Menge an *B* keineswegs nur spurenweise sein kann, denn dann wäre die Wahrscheinlichkeit für das Eintreffen einer derartigen kombinierten Verfestigung nur äusserst klein<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Schöne zusammenfassende Berichte über das Kapitel der heterogenen Katalyse sind in letzter Zeit von A. MITTASCH (Z. Elektrochem. **36**, 569. 1930) und E. SAUTER (Z. Elektrochem. **36**, 874. 1930) gegeben worden. <sup>2)</sup> Wegen der Deutung der Passivierung von *Fe* durch *Cr*, die vielleicht hier passen würde, vgl. auch I. N. STRANSKI und Z. C. MUTAFSCHIEV, loc. cit., S. 395.

Berlin, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie an der Technischen Hochschule.

---

### An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag  
der Zeitschrift für Physikalische Chemie



# Über ein neues Bandensystem des Wasserstoffs und seine Erzeugungsbedingungen.

Von

Z. Bay, W. Finkelnburg und W. Steiner.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.)

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 12. 30.)

In stark kondensierten Entladungen ( $\frac{1}{2} \mu\text{F}$  Kapazität) in Wasserstoff tritt eine im Gelb gelegene Gruppe des Viellinienspektrums sowie eine Anzahl weiterer über das ganze Spektrum verteilter Linien stark hervor, während das übrige Viellinienspektrum fast ganz verschwindet. Durch Messung der Abhängigkeit der Intensität von der Molekülkonzentration im Entladungsrohr wird nachgewiesen, dass die gelbe Gruppe zum  $\text{H}_2$ -Molekül gehören muss. Das ganze Spektrum wird mit einem 2-m-Gitter aufgenommen und die 140 stärksten Linien ausgemessen. Mit wenigen Ausnahmen sind die Linien noch nicht eingeordnet. Trotz zahlreicher exakt stimmender konstanter Differenzen gelingt die vollständige Bandenanalyse wegen der fehlenden schwachen Linien nicht, dagegen lässt sich zeigen, dass es sich um zwei Bandensysteme mit gemeinsamen Anfangs- oder Endterm handelt, und dass die Terme mit keinem der bekannten  $\text{H}_2$ -Terme identisch sind. Die Elektronensprünge der beiden Systeme haben die Grössen 2.1 und 2.6 Volt, woraus auf Übergänge zwischen zwei-, drei- und vierquantigen Niveaus geschlossen werden kann.

## 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit haben zwei von uns<sup>1)</sup> bei Untersuchungen über das Verhalten der Spektren des Wasserstoffs bei verschiedenen Anregungsbedingungen gefunden, dass eine im wesentlichen zwischen 5836 und 5761 Å gelegene Gruppe des Viellinienspektrums bei kondensierter Entladung — es wurde damals mit einem Schwingungskreis mit variabler Kapazität gearbeitet — verstärkt auftritt, während das übrige Viellinienspektrum zurücktritt.

Bei der Fortsetzung der Untersuchung, über deren Ergebnisse wir hier berichten, sollten zunächst die günstigsten Erzeugungsbedingungen der „gelben Gruppe“ festgestellt und die Gruppe selbst mit grosser Dispersion aufgenommen werden, um zu entscheiden, ob in ihr neue Linien auftreten oder nur solche des Viellinienspektrums verstärkt erscheinen. Durch Untersuchung der Abhängigkeit der Intensität der

<sup>1)</sup> Z. BAY und W. STEINER, Z. physikal. Ch. (B) 2, 239. 1928. Ebendort ältere Literatur.

gelben Gruppe von der Molekülkonzentration im Entladungsrohr sollte versucht werden, einen Schluss auf den Träger des Spektrums zu ziehen. Es sollte weiter das gesamte Viellinienspektrum auf sich ähnlich verhaltende Linien durchforscht werden, und endlich sollte untersucht werden, ob ein Zusammenhang der gelben Gruppe und der sich gleichartig verhaltenden Linien mit dem inzwischen weitgehend analysierten  $H_2$ -Spektrum bestände.

## 2. Experimentelles.

Um die Entladungsbedingungen übersichtlicher zu gestalten, wurde die elektrische Anordnung gegen früher wesentlich vereinfacht. Der Kondensator  $C$  (siehe Fig. 1), dessen Kapazität zwischen  $10^{-2}$  und  $8 \mu\text{F}$  variiert werden konnte, wurde durch eine Gleich- oder Wechselstrommaschine  $M$  auf 6000 Volt aufgeladen und entlud sich

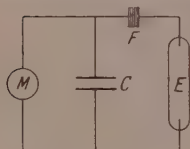


Fig. 1.

über die WIENSCHE Löschfunkenstrecke  $F$  durch die Entladungsröhre  $E$ . Diese war an eine Wasserstoff-Stromungsapparatur angeschlossen; gearbeitet wurde mit Drucken von 0.5 bis 5 mm Hg.

Durch gesonderte Untersuchungen des einen von uns<sup>1)</sup> wurde nun nachgewiesen, dass bei grosser Kapazität und geringer Selbstinduktion im Entladungskreis die Entladung des Kondensators durch die Röhre aperiodisch, also in einzelnen Stromstössen, erfolgt. Die Dauer und die mittlere Stromstärke dieser Stromstösse konnte dabei auf zwei verschiedenen Wegen, durch Beobachtung der Entladung mit Hilfe einer beweglichen Optik und auf rein elektrischem Wege, bestimmt werden. Das übereinstimmende Ergebnis ist das folgende:

Die von einer Druckänderung im Bereich 0.5 bis 5 mm Hg unabhängige Dauer der Entladung beträgt  $10^{-5}$  Sekunden, sie nimmt mit Vergrösserung der Kapazität langsam zu.

Die mittlere Stromstärke der Stromstösse ist proportional der Kapazität; bei Vergrösserung der Kapazität von  $10^{-2}$  auf  $8 \mu\text{F}$  steigt die Stromstärke von 50 auf 1600 Amp.

Bei diesen Untersuchungen, die an Wasserstoff, Stickstoff und Neon vorgenommen wurden, ergab sich ferner, dass die spektrale Intensitätsverteilung nicht, wie früher angenommen, von dem Auftreten von Schwingungen abhängig ist, sondern allein eine Funktion

<sup>1)</sup> Z. BAY, Z. Physik, erscheint demnächst.

der Stromstärke der einzelnen Stromstösse ist. Die Aufnahmen wurden mit einem grossen Steinheil-Dreiprismen-Glasspektrographen gemacht; es wurden panchromatische Agfa-Platten verwandt.

Eine Übersicht über die beobachtete Intensitätsänderung der verschiedenen Wasserstoffspektren zueinander gibt Tabelle 1. Für die Anregung der gelben Gruppe waren Kapazitäten von  $10^{-2}$  bis  $0.5 \mu\text{F}$  am günstigsten, d. h. Stromstärken von 50 bis 200 Amp.

Tabelle 1.

Kontinuierliche Entladung	Stromstärke 50 bis 200 Milliamp.	Schwache BALMER-Serie Viellinienspektrum Starkes ultraviolettes Kontinuum
Stromstösse	Kapazität $10^{-2}$ bis $0.5 \mu\text{F}$ Stromstärke 50 bis 200 Amp.	Starke BALMER-Serie Schwaches Viellinienspektrum, aber starke „gelbe Gruppe“ Schwaches ultraviolettes Kontinuum
	Kapazität $8 \mu\text{F}$ Stromstärke 1600 Amp.	Sehr starke, verbreiterte BALMER-Serie Schwache gelbe Gruppe, sonst vom Viellinien- spektrum nur stärkste Singulettlinien Sichtbares Kontinuum von rot bis violett

Fig. 2 zeigt die in Tabelle 1 beschriebenen Intensitätsänderungen. Die Aufnahmen *a* sind mit kontinuierlicher Entladung, *b* mit Stromstössen bei  $0.5 \mu\text{F}$  Kapazität (günstigste Bedingung für gelbe Gruppe!) und *c* bei Stromstössen bei  $8 \mu\text{F}$  Kapazität aufgenommen worden.

Um festzustellen, ob die gelbe Gruppe mit dem  $H_2$ -Molekül zusammenhängt, wurde das Intensitätsverhältnis von Viellinienspektrum zu BALMER-Serie in der gewöhnlichen Entladung und von gelber Gruppe zu BALMER-Serie in der Stossentladung in Abhängigkeit von der Atomkonzentration untersucht.

Die benutzte Apparatur zeigt Fig. 3. In dem Entladungsrohr  $E_1$  wird der bei *A* einströmende, mit 2%  $H_2O$ -Dampf versetzte Wasserstoff durch einen Wechselstrom von 3000 Volt und 50 bis 150 Milliamp. angeregt. Die Atomkonzentration des von der Mitte von  $E_1$  abgesaugten Gemisches von  $H_2$ -Molekülen und  $H$ -Atomen steigt jetzt natürlich mit wachsender Stromstärke. Dieses Gemisch, dessen Atomkonzentration bei *S* nach der von WREDE<sup>1)</sup> angegebenen Methode mit dem Diffusionsspalt gemessen wurde, wurde gleichzeitig durch

<sup>1)</sup> E. WREDE, Z. Instr. 48, 201. 1928.


 $H_{\gamma}$   
4340 Å

 $H_{\beta}$   
4861 Å  
Fig. 2.

 $H_{\alpha}$   
6562 Å

eine zweite Entladung zwischen den Elektroden *B* und *C* durch einen Wechselstrom von 3000 Volt mit der konstanten Stromstärke von 50 Milliamp. angeregt und das Spektrum photographiert. Es zeigte sich folgendes:

1. Bei gewöhnlicher Entladung geht die Intensität des Viellinienspektrums, wie nicht anders zu erwarten, mit steigender Atomkonzentration zurück, die der BALMER-Serie steigt entsprechend an.

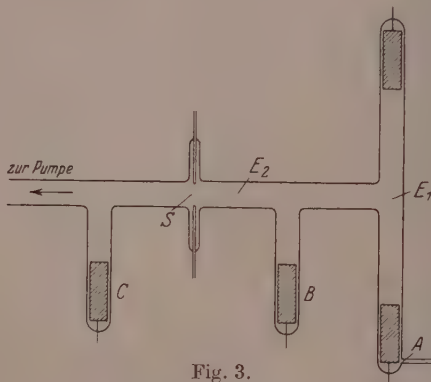


Fig. 3.

2. Bei Stossentladungen geht die Intensität der gelben Gruppe mit steigender Atomkonzentration ebenfalls gleichmässig zurück, während die der BALMER-Serie ansteigt.

Wir schliessen hieraus, dass die gelbe Gruppe wie das Viellinienspektrum mit dem  $H_2$ -Molekül zusammenhängen muss.

Mit der WREDESchen Methode wurde die Atomkonzentration in der Stossentladung trotz der überragenden Intensität der BALMER-Serie nie über 20 % gemessen. Dieser schein-

bare Widerspruch erklärt sich dadurch, dass die WREDESche Spaltmethode nur Mittelwerte der Atomkonzentration ergibt. Da nun nur alle  $10^{-2}$  Sekunden ein ein  $10^{-5}$  Sekunden dauernder Stromstoss erfolgt, ist die „inaktive“ Zeit  $10^3$ mal so gross wie die Zeit, in der

Atome erzeugt werden, so dass der niedrige Konzentrationsmittelwert wohl verständlich ist. Im Spektrum dagegen werden die tatsächlichen Konzentrationsverhältnisse während eines Stromstosses erfasst, wo sicher über 80 % der Moleküle dissoziiert sind, und wir haben daher das auch beobachtete Vorherrschen der BALMER-Serie zu erwarten. Der Gang der Intensität der gelben Gruppe mit der Atomkonzentration des in  $E_2$  eintretenden Gemisches dagegen muss sich auch im zeitlichen Mittelwert widerspiegeln und tut das auch, wie der Versuch gezeigt hat.

### 3. Aufnahmen und Wellenlängenmessungen.

Zur genaueren Untersuchung wurde das Spektrum an dem neuen 2-m-Gitter unseres Instituts aufgenommen. Es ist dies ein kürzlich von der Firma Hilger geliefertes Konkavgitter von 2 m Krümmungsradius und  $5 \times 6$  cm ausnutzbarer geteilter Fläche; das Auflösungsvermögen ist bestimmt durch die ausnutzbare Strichzahl von 50000. Das Gitter, zu dem die Firma Töpfer den Gitterträger, den Spalt und die Kassetteneinrichtung lieferte, wurde im Kellergeschoss des Instituts auf einen kräftigen Betonklotz montiert und durch thermisch isolierende Wände von dem Hauptraum abgetrennt, so dass ein abgeschlossener Gitterraum entstand, der durch eine als Lichtschleuse wirkende Doppeltür betreten werden kann. Die einzige sonstige Verbindung zwischen Gitter- und Vorraum bildet ein kleines Schiebefenster, durch das das Licht von der im Vorraum aufgebauten Apparatur auf den Spalt projiziert wird. Die Güte der ganzen Anordnung zeigte eine 24stündige Aufnahme, bei der infolge besonderer Verhältnisse die Temperatur im Vorraum um  $10^\circ \text{C}$  stieg, während die Schwankung im Gitterraum trotz des mehrfachen Betretens durch den kontrollierenden Beobachter nur  $0.9^\circ \text{C}$  betrug. Die Aufnahme zeigte denn auch ausgezeichnet scharfe Linien. Als Gitteraufstellung wurde die PASCHENSche gewählt, die für die Zwecke des Instituts, wo Präzisionswellenlängenmessungen nicht in Frage kommen, besonders geeignet erschien, weil die Apparatur feststehen bleibt und mit einer Exposition das gesamte Spektrum aufgenommen werden kann.

Da neben der ersten Ordnung (Dispersion etwa  $7.7 \text{ \AA/mm}$ ) besonders die dritte (Dispersion etwa  $2.9 \text{ \AA/mm}$ ) eine relativ grosse Lichtstärke besitzt, wurde die Justierung so ausgeführt, dass auch diese noch bis  $8000 \text{ \AA}$  hin erfasst werden kann. Gearbeitet wird mit  $6 \times 13$ -cm-Platten aus extra dünnem Glas, die durch leichtes Anziehen von



Kordelschrauben und Andrücken mit Metallklammern die notwendige Krümmung erhalten. Vor der Kassettenaufstellung sind Blenden angeordnet, um verschiedene Spektren auf einer Platte aufnehmen zu können.

Im vorliegenden Fall wurde, um nicht zu lange belichten zu müssen, in erster Ordnung gearbeitet. Bei einer Kapazität von 200 000 cm und 100 Stromstößen pro Sekunde erhielten wir dann gut durchexponierte Aufnahmen der gelben Gruppe in 24 Stunden; für den blauvioletten Teil des Spektrums genügten 10 Stunden. Die Belichtungszeiten für das als Vergleichsspektrum mit aufgenommene gewöhnliche Viellinienspektrum (5000 Volt. 200 Milliamp.) betrugen 4 und 2 Stunden. Fig. 4 zeigt eine linear etwa dreifache Vergrößerung

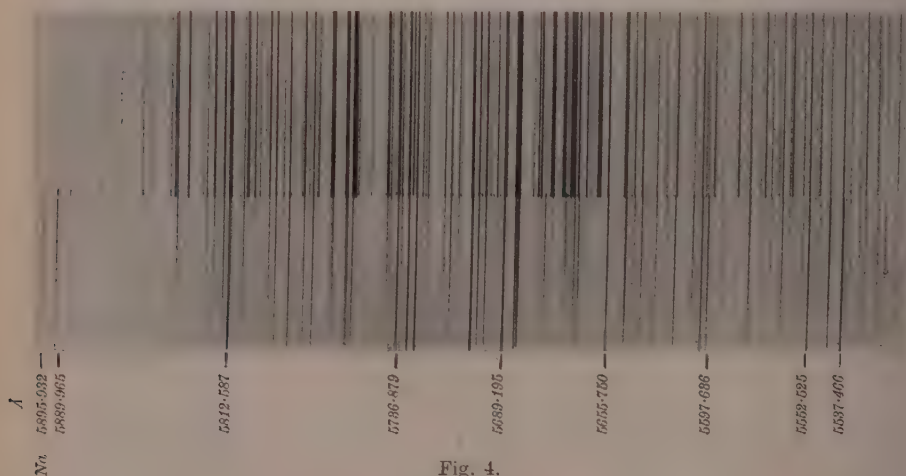


Fig. 4.

einer Aufnahme der gelben Gruppe. Der obere Teil der Figur zeigt das kondensierte Spektrum, der untere das gewöhnliche Viellinienspektrum.

Auf den Platten wurden nun an einer Messmaschine der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt <sup>1)</sup> diejenigen Linien des kondensierten Spektrums ausgemessen, die eine wesentliche Intensitätssteigerung gegenüber dem gewöhnlichen Viellinienspektrum zeigten oder ganz neu auftraten. Zur Eichung wurde eine grosse Zahl der von FINKELN-

<sup>1)</sup> Für die Erlaubnis zur Benutzung der Maschine sind wir Herrn Prof. GEHREKE zu Dank verpflichtet.

Tabelle 2.

$\lambda$ in Å	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$J_p$	$J_k$	$\lambda$ in Å	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$J_p$	$J_k$
3925-970	25464.22	0 a	3	5500-35	18175.62	—	4
3930-668	25433.79	0 a	3	5512-976	18134.00	1	4
4026-607	24827.81	3	6	5527-20	18087.33	—	8
4054-377	24657.77	0	3	5529-870	18078.60	2	4
4077-884	24515.63	0	6	5560-239	17979.86	1 h	9
4091-631	24433.26	0	3	5561-418	17976.02	1 a	5
4097-60	24397.67	—	7	5564-506	17966.06	4	8
4113-796	24301.62	0	4	5569-53	17949.86	—	7
4115-935	24288.99	00	3	5572-402	17940.32	1	9
4131-989	24194.62	1	8	5579-41	17918.08	1	5
4139-59	24150.20	—	3			1	
4189-459	23862.73	2	6	5584-384	17902.12	0	9
4242-473	23564.54	0	6	5595-051	17867.99	0	7
4252-63	23508.27	—	4	5595-76	17865.73	—	2
4254-035	23500.50	1	6	5598-852	17855.86	0	6
4267-042	23428.87	1	2	5611-862	17814.46	1	8
4276-360	23377.81	0 a	3	5617-53	17796.49	—	2
4281-815	23348.04	1	3	5627-435	17765.17	3	10
4292-589	23289.44	0	3	5634-38	17743.27	3 a	7 d
4305-820	23217.87	1	6			1	
4327-361	23102.30	1	4	5635-562	17739.54	1	6
4329-653	23090.07	1	4	5642-717	17717.06	3 a	10
4330-25	23086.89	—	4	5646-76	17704.37	—	9 d
4377-01	22840.30	—	3	5647-77	17701.20	—	9
4379-679	22826.33	00	4	5649-89	17694.56	—	3
4384-86	22799.36	—	6	5650-87	17691.49	—	4
4428-25	22575.97	—	3	5657-797	17669.81	2	6
4431-88	22557.47	—	2	5658-41	17667.92	—	4
4459-118	22419.69	2	7	5659-429	17664.73	1	10
4464-228	22394.03	2	8	5663-426	17652.27	00	7
4482-075	22304.85	1	5	5667-358	17640.02	1	10
4500-048	22215.78	1	6	5668-38	17636.84	—	7
4514-316	22145.56	3	6	5672-73	17623.32	—	10
4519-964	22117.89	3	4	5674-085	17619.11	1	8
4531-950	22059.39	1	3	5676-172	17612.63	1	4
4538-313	22028.47	2	8	5682-507	17593.01	3	10
4558-608	21930.39	4	8	5684-07	17588.16	—	10
4591-835	21771.71	2	4	5692-465	17562.23	3	8
4598-494	21740.18	3	8	5695-317	17553.43	1	6
4605-371	21707.72	2	4	5697-44	17546.88	2 a	10
4640-479	21543.49	1	3			2	
4642-672	21533.31	1	3	5700-644	17537.02	4	10
4643-37	21530.07	—	2	5703-252	17529.00	5	10
4648-589	21505.90	1 h	3	5703-760	17527.44	4	10
4723-844	21163.30	1	6	5708-568	17512.71	2	6
4728-893	21140.70	1	3	5713-144	17498.65	2	10
4756-948	21016.02	5	2	5716-005	17489.90	3	10
4758-446	21009.41	2	4	5724-615	17463.59	0	7
4786-207	20887.55	0	7	5725-876	17459.76	2	8
4792-544	20859.95	1	2	5730-22	17446.51	—	9
4807-305	20795.88	2	8	5738-05	17422.70	—	4 d
4832-790	20686.22	5	6	5740-089	17416.51	3	6
5170-920	19333.54	0	4	5741-405	17412.52	1 a	10 d
5381-709	18576.31	0	2	5743-061	17407.51	1	4
5429-854	18411.60	0	5	5754-66	17372.41	—	6
5470-104	18276.13	00	3	5756-540	17366.74	1	10

Tabelle 2 (Fortsetzung).

$\lambda$ in Å	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$J_\nu$	$J_k$	$\lambda$ in Å	$\nu$ in $\text{cm}^{-1}$	$J_\nu$	$J_k$
5757.350	17364.30	5	8	5811.498	17202.51	4	7
5760.392	17355.14	6	10	5819.38	17179.21	—	10
5766.00	17338.25	2	10bl	5824.560	17163.93	2	6
		3		5831.016	17144.93	4	9
5766.989	17335.25	2	7d	5831.488	17143.53	0	5
5772.49	17318.76	—	7	5836.787	17127.97	1	4d
5776.79	17305.86	—	6	5839.064	17121.30	0a	4d
5778.984	17299.30	4	10	5847.281	17097.23	0	8
5791.78	17261.07	—	10	5851.623	17084.56	2	8d
5794.607	17252.65	2	10	5854.03	17077.53	—	3
5796.594	17246.74	1	5	5861.590	17055.50	1	4
5799.00	17239.58	—	8	5862.78	17052.04	—	2
5801.151	17233.19	2h	8	5894.12	16961.37	—	4
5804.677	17222.72	2	9	5917.77	16893.41	—	3
5807.680	17213.82	0	5				

BURG<sup>1)</sup> oder GALE, MONK und LEE<sup>2)</sup> exakt gemessenen  $H_2$ -Linien mitgemessen. Der mittlere Fehler unserer Messungen ergab sich aus den Abweichungen von den zitierten Normalmessungen zu  $\pm 0.01$  Å. Ein Vergleich unserer Werte mit den genannten Tabellen ergab, dass der grösste Teil der in der kondensierten Entladung sehr intensiven Linien auch in der gewöhnlichen Wasserstoffentladung enthalten ist, jedoch mit sehr geringer Intensität. In dem gelben, nur von GALE, MONK und LEE ausgemessenen Teil des Spektrums, in dem von diesen Beobachtern nur ein geringer Teil der schwachen Linien erfasst worden ist, war die Zahl der von uns ganz neu gemessenen Linien naturgemäss grösser. Bei den Linien, bei denen die Abweichung von den Normalmessungen innerhalb der Fehlergrenze lag, wurde der Wert aus den Tabellen von FINKELNBURG bzw. GALE, MONK und LEE als der genauere in unsere Tabellen aufgenommen. Die übrigen, bisher nicht gemessenen Linien wurden der Messgenauigkeit entsprechend mit zwei Stellen hinter dem Punkt verzeichnet, nachdem ein Vergleich mit KAYSERS Wellenlängentabellen ergeben hatte, dass es sich nicht um Verunreinigungen handeln konnte. In Tabelle 2 sind die Linien unseres kondensierten Wasserstoffspektrums zusammengestellt. Spalte 1 gibt die Wellenlänge in Å, Spalte 2 die auf das Vakuum reduzierte Wellenzahl in  $\text{cm}^{-1}$ , Spalte 3 die Intensität der Linie im gewöhnlichen Viellinienspektrum bei geringer Anregung ( $J_\nu$ ) und Spalte 4 die Intensität in unserer kondensierten Entladung ( $J_k$ ).

<sup>1)</sup> W. FINKELNBURG, Z. Physik 52, 27, 1928. <sup>2)</sup> H. G. GALE, S. MONK und K. O. LEE, Astroph. J. 57, 89, 1928.

#### 4. Deutungsversuche.

Eine regelrechte Bandenanalyse und dadurch gesicherte Deutung des neuen Spektrums ist bisher nicht gelungen. Trotzdem glauben wir die vorläufigen Schlüsse auf den Träger des Spektrums und die daraus sich ergebenden Anhaltspunkte für die Deutung hier mitteilen zu sollen, da gerade die Geschichte der Erforschung des Wasserstoffmolekülspektrums gezeigt hat, wie wertvoll derartige erste Anhaltspunkte für die spätere genaue Analyse sein können.

Wichtig erscheint zunächst die Feststellung, dass unsere Linien nicht zu einem der von FINKELNBURG und MECKE<sup>1)</sup> sowie RICHARDSON<sup>2)</sup> und seinen Mitarbeitern analysierten  $H_2$ -Bandensystemen gehören. Ein Vergleich ergab, dass von den 140 gemessenen intensiven Linien unseres Spektrums nur elf bisher eingeordnet sind, von denen die Hälfte als blends deutlich erkennbar sind, während bei den übrigen die Möglichkeit, dass es sich um solche handelt, jedenfalls nicht ausgeschlossen ist. Wir haben es also durchweg mit noch nicht eingeordneten Linien zu tun.

Als zweites wurde versucht, eine Übersicht über die Struktur des Spektrums zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde, um durch die Überlagerung des gewöhnlichen Viellinienspektrums nicht gestört zu werden, unsere gemessenen Linien in eine Wellenzahlenskala eingetragen. Diese Figur, die leider ihrer Länge wegen hier nicht reproduziert werden kann, liess keinen Zweifel darüber, dass wir ein typisches Viellinienspektrum vor uns haben. Da das Spektrum nun zweifellos ein Spektrum des Wasserstoffs ist, kamen als Träger ausser dem gewöhnlichen angeregten  $H_2$  nur doppelt angeregtes  $H_2$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3$  und  $H_3^+$  in Betracht. Ganz abgesehen von der Frage, ob  $H_2''$  und  $H_2^+$  überhaupt Bandenspektren besitzen<sup>3)</sup> — TELLER<sup>4)</sup> hält dies für sehr unwahrscheinlich — müssten diese Moleküle aber sämtlich wegen ihrer lockeren Bindung und des dadurch vergrösserten Kernabstandes ein im Vergleich zum einfach angeregten  $H_2$  ganz wesentlich grösseres Trägheitsmoment besitzen, das sich durch Auftreten regelrechter Banden, zum mindesten aber durch Andeutung von Bandkanten be-

1) W. FINKELNBURG und R. MECKE, Z. Physik **54**, 198, 597. 1929. 2) O. W. RICHARDSON und K. DAS, Pr. Roy. Soc. **122**, 688. 1929. O. W. RICHARDSON und P. M. DAVIDSON, Pr. Roy. Soc. **123**, 54. 1929 ff. 3) Es ist hier nicht von dem von WEIZEL (Z. Physik **65**, 456. 1930) besprochenen  $H_2''$  mit dem Rumpf  $2p\sigma^2\Sigma$  die Rede, sondern von einem höher doppelt angeregten, daher auch schwerer anregbaren  $H_2''$ . 4) E. TELLER, Z. Physik **61**, 458. 1930.

merkbar machen müsste. Eine Überschlagsrechnung zeigt dies noch genauer. Für das doppelt angeregte  $H_2$  rechnet TELLER mit einem Kernabstand von mindestens  $2 \text{ \AA}$ , bei  $H_2^-$  hat der einzige stabile Term einen Kernabstand von  $4.5 \text{ \AA}$ . Da das Trägheitsmoment nun proportional  $r^2$  geht, müssen wir beim doppelt angeregten  $H_2$  Trägheitsmomente von der Grössenordnung der Hydride, beim  $H_2^+$  gar von der Grössenordnung der Oxyde erwarten, d. h. beim  $H_2^-$  zum mindesten angedeutete, beim  $H_2^+$  gut ausgebildete Bandkanten. Bei  $H_3$  und  $H_3^+$  müssten infolge der grösseren Masse Trägheitsmomente von mindestens gleicher Grössenordnung auftreten. Demgegenüber sind aber alle Versuche, in unserem Spektrum Bandkanten aufzufinden, erfolglos geblieben.

Wir kommen danach zu dem Schluss, dass unser Spektrum mit grosser Wahrscheinlichkeit zum  $H_2$ -Spektrum gehört, und zwar wegen seiner abnormen Anregungsbedingungen vielleicht als normalerweise verbotener Übergang aufzufassen ist.

Sehen wir uns unter diesem Gesichtspunkt die Struktur unseres Spektrums an, so fällt uns zunächst eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der dominierenden „gelben Gruppe“ und den sogenannten roten FULCHER-Banden, der Mitteldiagonale des  $\alpha$ -Systems ( $3^3II \rightarrow 2^3\Sigma$ ) auf. Da die gelbe Gruppe wegen ihrer ganzen Anordnung und ihrer gedrängten Struktur nicht als ein Glied eines Bandenzuges aufgefasst werden kann — zudem treten keine weiteren solchen Gruppen mit einiger Intensität auf —, so scheint die Deutung als Diagonalgruppe eines Bandensystems, bei dem oberer und unterer Elektronenterm ungefähr gleichen Kernabstand haben, tatsächlich am zwanglosesten.

Eine ganz andere Struktur zeigen die im Blauviolett liegenden, ausgedehnteren und linienärmeren Gruppen, die in ihrem ganzen Bau und mit ihrer angedeuteten Wiederholung einzelner Liniengruppen den Eindruck eines oder zweier überlagerter Bandenzüge machen. Wir hätten es also hier mit einem Bandensystem zu tun, bei dem oberer und unterer Elektronenterm einen sehr verschiedenen Kernabstand besitzen, etwa wie das  $A$ -System des  $H_2$ -Spektrums ( $3^1II \rightarrow 2^1\Sigma$ ).

Unser Spektrum besteht also mit einiger Wahrscheinlichkeit aus zwei verschiedenen Bandensystemen, von denen das der gelben Gruppe entsprechend der Lage im Spektrum einem Elektronensprung von  $2.1$  bis  $2.2$  Volt, das blauviolette einem solchen von etwa  $2.6$  Volt entspricht.



Bei diesem Stand der Dinge lag es nahe zu untersuchen, ob nicht irgendeiner der schon bekannten  $H_2$ -Terme als Anfangs- oder Endterm eines der beiden Bandensysteme auftritt. Eine eingehende Untersuchung zeigte jedoch, dass keine einzige der genau bekannten Schwingungsdifferenzen oder der aus den Kombinationsbeziehungen der Rotationslinien erhaltenen Differenzen in unserem Spektrum vorkommt. Wir haben es also anscheinend mit noch unbekannten Termen zu tun.

Trotzdem lassen sich für deren Deutung noch einige Anhaltspunkte gewinnen. Es wurde nämlich als erste Arbeit der eigentlichen Analyse das ganze Spektrum auf konstante Differenzen hin durchforscht, und dabei gelang es tatsächlich, 80 % der gemessenen Linien durch konstante Differenzen miteinander zu verknüpfen, deren fast unwahrscheinliche Genauigkeit — es treten Abweichungen von nur wenigen  $0.01 \text{ cm}^{-1}$  auf — jeden Zufall ausschliessen dürften. Tabelle 3

Tabelle 3.

27636.60 (2)	17855.86 (6)	17701.20 (9)
<i>365.89</i>	<i>365.96</i>	<i>365.95</i>
27270.71 (5)	17489.90 (10)	17335.25 (7)
		17612.63 (4)
		<i>365.89</i>
		17246.74 (5)
24515.63 (6)	17644.73 (10)	17588.16 (10)
<i>365.43</i>	<i>365.43</i>	<i>365.44</i>
24150.20 (3)	17299.30 (10)	17222.72 (9)
23508.27 (4)	21707.72 (4)	17765.17 (10)
<i>667.97</i>	<i>667.94</i>	<i>667.94</i>
22840.30 (3)	21039.78 (6)	17097.23 (8)

bringt als Beispiel einige der konstanten Differenzen, von denen mehrere Hundert gefunden wurden. Hinter den Wellenzahlen der Linien in  $\text{cm}^{-1}$  sind in Klammern die Intensitäten angegeben; die Differenzen sind in Kursivschrift gedruckt. Trotzdem nun wegen der nicht mit erfassten schwachen Linien eine Einordnung in Banden nicht einwandfrei gelungen ist, zeigt das Auftreten zahlreicher gleicher Differenzen in dem gelben und dem blauvioletten Bandensystem, dass beide einen Term, der vermutlich der Endterm sein wird, gemeinsam haben müssen. Das Termschema unseres Spektrums dürfte also etwa das Aussehen von Fig. 5 haben. Die Grösse des Elektronensprunges  $Z \rightarrow X$  dürfte dabei mit 2.6 Volt ziemlich sicher sein, während

die von  $Y \rightarrow X$  nicht genau bestimmt werden kann, weil je nach der relativen Grösse der Kernschwingungen von  $X$  und  $Y$  die 0-0-Bande am lang- oder kurzwelligen Ende der gelben Gruppe liegt.

Versuchen wir nun — immer unter der wahrscheinlichen Annahme, dass es sich tatsächlich um einen Teil des  $H_2$ -Spektrums handelt — unsere drei zueinander festgelegten Terme in das  $H_2$ -Term-

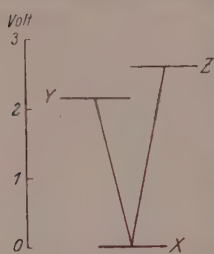


Fig. 5.

schema<sup>1)</sup> einzusetzen, so sehen wir, dass als Endterm der Systeme nur ein zweiquantiger Term in Frage kommt, während die beiden oberen Terme drei- oder vierquantig sein können.

Es sei ausdrücklich hervorgehoben, dass die hier angeführten Anhaltspunkte für die Deutung unseres Spektrums keinen Anspruch auf Sicherheit machen können und wollen, doch lässt sich eine gewisse Wahrscheinlichkeit für den von uns dargestellten Zusammenhang der Dinge wohl nicht bestreiten. Erst die genaue Analyse des Spektrums, die vorläufig an der experimentellen Schwierigkeit der Erfassung der schwachen Linien bzw. ihrer Trennung von den Linien des gewöhnlichen Viellinienspektrums scheitert, kann die endgültige Sicherheit bringen.

Herrn Prof. M. BODENSTEIN danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Überlassung der Institutsmittel, Herrn Prof. R. MECKE in Heidelberg für seinen Rat bei der Deutung des Spektrums. Wir danken ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die durch Gewährung von Forschungsstipendien die Arbeit ermöglichte.

<sup>1)</sup> W. FINKELNBURG, Z. Physik **62**, 624. 1930, **66**, 345. 1930.

## Über Seidenfibroin. III<sup>1)</sup>.

Von

**O. Kratky und S. Kuriyama.**

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie Berlin-Dahlem.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 10. 30.)

Durch Deformation des frisch gewonnenen Sekrets verschiedener Seiden Spinner konnten höhere Orientierungen als die Fasertextur erzwungen werden. Die Röntgenuntersuchung zeigte, dass die Seiden in zwei Typen eingeteilt werden können. Von jedem Typus wurde je ein Vertreter zur Bestimmung des Translationsgitters näher untersucht: *Bombyx mori* und *Satonia*. Unter den mit den Röntgenexperimenten verträglichen Gittern wurden jene ausgeschieden, deren berechnete Dichte (unter Zugrundelegung der Vorstellung von Alanyl-Glycyl-Hauptvalenzketten) von der gefundenen sehr weit abweicht. Es verblieben für *Bombyx mori* sechs, für *Satonia* ein Gitter.

### Einleitung.

Durch Anwendung einer Deformationsmethode<sup>2)</sup> ist es möglich, beim Vorliegen geeigneter polykristalliner Objekte höhere Orientierungen als die Fasertextur zu erzwingen und dadurch eine grosse Sicherheit bei der Auswertung der Röntgendiagramme zu erreichen. Im folgenden werden bei der Naturseide auf diesem Wege erzielte Fortschritte, über die der eine von uns bereits berichtet hat<sup>1)</sup>, an Hand eines grösseren an *Bombyx mori* und *Satonia* gewonnenen Versuchsmaterials dargelegt.

Die Auswertung der Diagramme wird erschwert durch die starke Schleierung des kontinuierlichen Untergrunds, welche zur Folge hat, dass nur die stärkeren Interferenzen sichtbar werden. Ferner sind die Punkte teilweise sehr unscharf, wodurch die Sicherheit der Vermessung leidet. Diese Umstände führen zu einer Art der Strukturbestimmung, wie sie sonst nie durchgeführt wird: Die Verwendung des Rationalitäts-

<sup>1)</sup> II. Mitteilung: O. KRATKY, Z. physikal. Ch. (B) **5**, 297. 1929. I. Mitteilung: R. BRILL, Lieb. Ann. **434**, 204. 1923. <sup>2)</sup> Bezüglich der historischen Entwicklung

der Deformationsmethode vgl.: K. WEISSENBERG, Ann. Physik **69**, 421. 1921. H. MARK und G. v. SUSICH, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 131. 1929. Koll. Z. **46**, 11. 1928. R. O. HERZOG und W. JANCKE, Z. Physik **52**, 755. 1929. K. WEISSENBERG, Naturw. **17**, 181. 1929. A. BURGONI und O. KRATKY, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 401. 1929.

gesetzes ist nach Bestimmung der Faserperiode auf drei Horizontal-komponenten beschränkt, deren gegenseitige Lage durch eine Dreiecks-konstruktion festgelegt wird. Eine Prüfung der so bestimmten Gitter in üblicher Weise durch Gegenüberstellung der gefundenen und — mit Hilfe der quadratischen Form — berechneten  $\sin \frac{\vartheta}{2}$ -Werte wird hier mangels weiterer, mit ausreichender Genauigkeit bestimmbarer Horizontal-komponenten illusorisch.

Eine Einengung der sich ergebenden vielen Lösungen kann mit Hilfe der röntgenographischen Goniometrierung (Bestimmung der Verteilung der Repräsentationspunkte auf der Lagenkugel) und der Dichte (bei bekannter chemischer Formel) vorgenommen werden.

Durch diese, auf möglichst breiter Basis geführte Diskussion sollte eine Grundlage für weitere Untersuchungen gewonnen werden.

#### Herstellung der Präparate mit höherer Orientierung.

Es wurden spinnreife Seidenraupen verschiedener Sorten dekapiert, die Drüse samt Inhalt herauspräpariert, mit verdünnter Essigsäure befeuchtet und hierauf durch in gleicher Richtung vorgenommene Dehnung und Walzung stark deformiert. Aus dem Inhalt der wenige Zentimeter langen und 1 bis 2 mm dicken Spinnrüse wird so ein dünner Film von 1 bis 2 m Länge und 2 bis 3 mm Breite hergestellt. Die äussere Hülle wird meist beim Deformationsvorgang abgestreift. Nachträgliche Pressungen haben sich als günstig erwiesen. Wesentlich ist die Verwendung des frisch gewonnenen Sekrets. Das gealterte Sekret ist ebenso wie der fertige Seidenfaden wenig deformierbar.

#### Die Röntgenanalyse.

Die Untersuchung wird mit *Cu*-Strahlung bei einer Röhrenspannung von 35 Kilovolt effektiv durchgeführt.

Es zeigte sich, dass die von *Bombyx mori* gewonnene und die als Tussah im Handel befindliche Seide dem gleichen Typus angehören und in erster Näherung identische Diagramme liefern. Ferner zeigen die Seiden von *Thelea polyphemus*, *Satonia*, *Pavonia* und *Jamamai* untereinander sicher nur geringe Unterschiede. Dagegen sind die Seiden des ersten Typus von denen des zweiten Typus verschieden, ein Ergebnis, zu dem auch schon R. BRILL gekommen war.

Wir besprechen von beiden Typen je einen Vertreter.

I. *Bombyx mori*.

Fig. 1 ist das bekannte Faserdiagramm dieser Seide. Fig. 2 zeigt Aufnahmen eines höher orientierten Präparats bei Durchstrahlung in den drei ausgezeichneten aufeinander normalen Richtungen. Fig. 3 ist eine Basisschwenkaufnahme nach der Methode von HENGSTENBERG<sup>1)</sup>.

Die erreichte höhere Ordnung der Kristallite war eine vorzügliche. Man erkennt dies am besten an folgendem:

Würde eine gewöhnliche Fasertextur nach der Dehnungsrichtung vorliegen, so müssten die Diagramme Fig. 2a und 2b identisch sein,

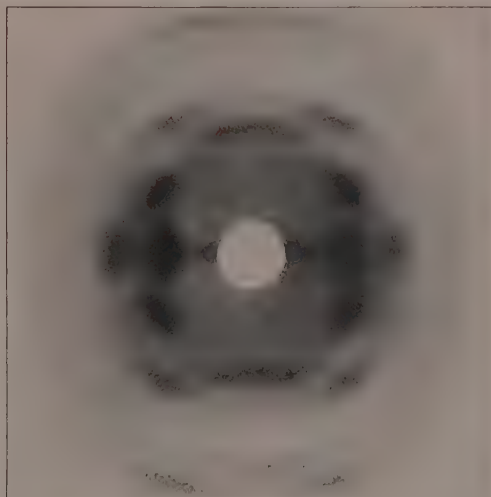


Fig. 1. Faserdiagramm von *Bombyx mori*.  $r = 36.2$  mm.

da sie beide bei Durchleuchtung normal zu dieser Richtung erhalten wurden. Tatsächlich haben die beiden Aufnahmen keinen der starken Punkte des Äquators und der ersten Schichtlinie, nämlich  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_4$ ,  $I_2$  und  $I_3$  gemeinsam. Im ersten Diagramm sind  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_4$  und  $I_2$  sichtbar, während die anderen Punkte nicht mit merklicher Intensität auftreten. Im zweiten Diagramm kehren sich die Verhältnisse um. Ferner würde die Durchleuchtung parallel der Dehnungsrichtung bei Fasertextur ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm ergeben. In unserem Falle sind hingegen, wie Fig. 2c zeigt, die Kreise in einzelne Bogenstücke aufgelöst.

<sup>1)</sup> J. HENGSTENBERG und H. MARK, Z. Krist. **69**, 271. 1928.



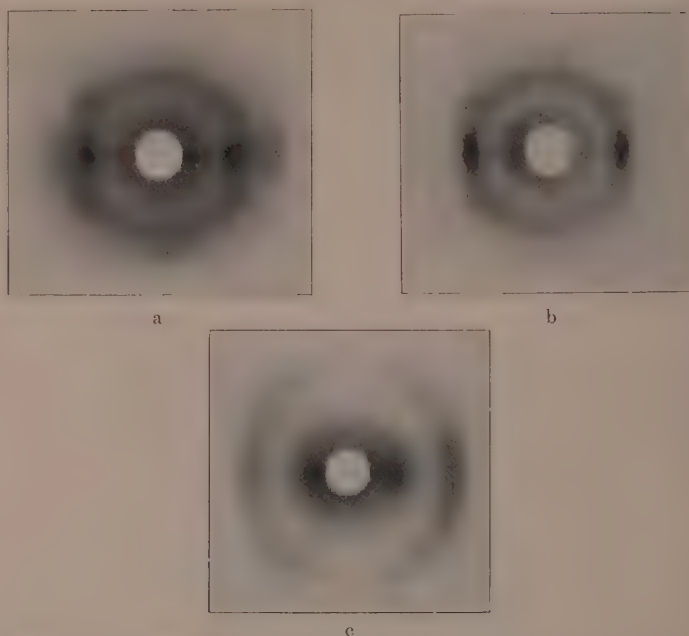


Fig. 2. Diagramme höher orientierter *Bombyx mori* bei Durchleuchtung in drei aufeinander normalen Richtungen. a) Normal zur Walzrichtung, parallel zur Walzebene.  $r = 30.2$ . Sichtbare Interferenzen:  $A_1, A_2, A_4, I_2$ . b) Normal zur Walzrichtung, normal zur Walzebene.  $r = 29.4$ . Sichtbare Interferenzen:  $A_3, I_3$ . c) Parallel zur Walzrichtung, parallel zur Walzebene.  $r = 39.2$ . Sichtbare Interferenzen  $A_1, A_2, A_3$ .



Fig. 3. Schwenkaufnahme nach der Basis an einem Faserbündel von *Bombyx mori* (Methode HENGSTENBERG). Zylindrischer Film mit  $r = 57.3$ . Auf der horizontalen Mittellinie ist die zweite Ordnung der Basis sichtbar.

## 1. Bestimmung der Glanzwinkel und Horizontalkomponenten.

Die Berechnung der Glanzwinkel erfolgte nach Vermessung an einer grösseren Anzahl von Aufnahmen. Die Punkte  $A_2$  und  $I_2$  liessen sich auf den Faserdiagrammen nicht vermessen, da sie sich zum grossen Teil mit  $A_3$  bzw.  $I_3$  überdecken. Bei den Diagrammen der höher orientierten Präparate treten die kollidierenden Punkte dagegen nicht zusammen auf (Fig. 2a und 2b), so dass eine genaue Vermessung möglich wird.

Tabelle 1. Glanzwinkel, Horizontalkomponenten und Indizierung bei *Bombyx mori*.

Punkt	$\sin \frac{\varphi}{2}$	Horizontal- komponenten	Breite, Intensität	Indizierung		
				I	V	XI
$A_1$	0.084	0.084	breit, st.	100	100	100
$A_2$	0.168	0.168	„ st.	200	200	210
$A_3$	0.178	0.178	scharf, sst.	010	020	020
$A_4$	0.251	0.251	breit, m.	300	300	300
$A_5$	0.324	0.324	scharf, schw.	220	330	410
$I_1$	0.137	0.080	mittel, schw.	101	101	101
$I_2$	0.197	0.163	breit, m.	201	201	211
$I_3$	0.213	0.182	scharf, st.	011	021	021
$I_4$	0.342	0.324	„ schw.	221	331	411
$II_1$	0.234	0.074	„ m.	102	102	102
$II_2$	0.278	0.163	mittel, m.	202	202	212
$II_3$	0.331	0.246	scharf, schw.	302	302	302
$III_1$	0.344	0.087	mittel, schw.	103	103	103
$III_2$	0.374	0.170	„ st.	203	203	213
Basis (II)	0.222	0	scharf, m.	002	002	002

$A_2$  und  $I_2$  sind wohl aus dem genannten Grunde von R. BRILL, der nur Faserdiagramme zur Verfügung hatte, noch nicht angegeben worden. Ebenso ist der schwache Punkt  $I_1$  neu hinzugekommen. In Tabelle 1 ist das Ergebnis zusammengestellt. Einige sehr schwache verschwommene, eben noch sichtbare Punkte, die sich jedoch nur ungenau lokalisieren lassen, wurden nicht aufgenommen. Wir heben hervor, dass die Basis nur in zweiter Ordnung auftritt.

Für die in die Faserachse fallende Translationsperiode ( $c$ -Achse) ergibt sich aus senkrechten Aufnahmen ein Wert von

$$c = 6.95 \pm 0.25.$$

In Übereinstimmung damit gibt die Vermessung der Schwenkaufnahme nach der Methode von HENGSTENBERG den gleichen Netzebenenabstand der Basis.

Für die weitere Diskussion ist es zweckmässig, die Horizontalkomponenten  $\chi$  zu ermitteln, das sind die Projektionen der Vektoren des reziproken Gitters in die zur  $c$ -Achse normale Ebene. Die Berechnung wurde mit Hilfe des Mittelwertes für  $c$  durchgeführt (Tabelle 1).

## 2. Bestimmung der Symmetrie der Anisotropie.

Aus der Symmetrie der Aufnahmen Fig. 2a, 2b und 2c einerseits (rechts wie links, oben wie unten) und ihrer Unterschiedlichkeit andererseits folgt unmittelbar rhombisch-holoedrische Symmetrie der Anisotropie. Die zweizähligen Achsen fallen mit den Durchleuchtungsrichtungen zusammen. Dieses Ergebnis war nach der vorangegangenen Deformation zu erwarten.

## 3. Röntgenographische Goniometrierung.

Die im wesentlichen aus den Fig. 1 bis 3 ersichtlichen Ergebnisse lassen sich zusammenfassen wie folgt:

a) Die Basis kommt nur in Lagen normal oder annähernd normal zur Dehnungsrichtung vor. Dies kann man aus dem Diagramm Fig. 3 ersehen, welches eine Schwenkaufnahme an einem Faserbündel nach der normal zur Dehnungsrichtung liegenden Ebene darstellt. Die Bogenlänge des Basisreflexes gibt die Streuung um die Mittellage.

b) Die Äquatorebenen zeigen in der Richtung des Meridians etwa die gleiche Streuung wie die Basis, stehen also innerhalb der Fehlergrenzen normal auf der Basis (Fig. 2a und 2b).

c) Die Ebenen  $A_1$  und  $A_2$  schliessen mit der Folieebene Winkel bis höchstens  $20^\circ$  ein. Sie können untereinander daher Winkel bis höchstens  $40^\circ$  einschliessen, und könnten auch Reflexe erster und zweiter Ordnung ein und derselben Ebene sein.

d)  $A_3$  schliesst mit der Folieebene einen Winkel ein, der zwischen  $60^\circ$  und  $75^\circ$  liegt. Kleinere oder grössere Werte sind sehr unwahrscheinlich. Die obigen Angaben c) und d) beziehen sich auf die wahrscheinliche Lage des Maximums. Bei der Lokalisierung auf den ziemlich langen Kreisbogen der Fig. 2c wird man als Hilfsmittel den Umstand heranziehen, dass die Streuung für alle Punkte wegen der Zusammengehörigkeit zum selben Gitter gleich gross ist. Ferner muss man bedenken, dass zu jedem Maximum, welches nicht in die Richtung einer Symmetralen fällt, ein spiegelbildlich liegendes ent-

steht. Durch Superposition kann dann zwischen beiden ein neues Maximum entstehen (zusammengesetztes Maximum). Trotz der durch letzteren Umstand bedingten Unsicherheit ist die Lokalisierung innerhalb der gegebenen Grenzen möglich.

Ausser durch die Fig. 2c wird obiges Ergebnis noch gestützt durch Fig. 2a und 2b. Auf der ersteren treten  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_4$  auf, nicht dagegen  $A_3$ , was darauf schliessen lässt, dass die ersteren Punkte einen kleinen Winkel mit der Folienebene einschliessen,  $A_3$  hingegen einen grossen Winkel (nahe an  $90^\circ$ ). Fig. 2b, wo sich die Verhältnisse umkehren, führt zum gleichen Schluss.

Aus c und d folgt, dass  $A_1$  und  $A_2$  mit  $A_3$  Winkel über  $40^\circ$  einschliessen.

e) Für einige Schichtlinienpunkte lässt sich die Zugehörigkeit (gleiche  $h, k$ -Indexkombination) zu bestimmten Äquatorpunkten mit grosser Wahrscheinlichkeit angeben. Und zwar gehört  $I_2$  zu  $A_2$  und  $I_3$  zu  $A_3$ , denn

1. die Horizontalkomponenten stimmen überein.

2.  $A_2$  ist verschwommen,  $A_3$  ist scharf. Entsprechend ist auch  $I_2$  verschwommen und  $I_3$  scharf.

3. Wie oben schon erwähnt, treten auf Fig. 2a  $A_2$  und  $I_2$  auf, hingegen fehlen  $A_3$  und  $I_3$ . Auf Fig. 2b kehren die Verhältnisse sich um.

Dieses Zusammenvorkommen ist bei gleicher  $h, k$ -Indexkombination sofort verständlich.

#### 4. Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters.

Bei dem von R. BRILL seinerzeit auf Grund gewöhnlicher Faserdiagramme aufgestellten Elementarkörper schliessen die hier mit  $A_4$  und  $A_3$  bezeichneten Ebenen miteinander einen Winkel von  $24^\circ$  ein. Aus Punkt d) des vorigen Abschnitts ergibt sich, dass dieser Winkel grösser ist, so dass das BRILLsche Ergebnis modifiziert werden muss. Wir nehmen eine Neubestimmung des Translationsgitters vor.

Aus Punkt b) des vorigen Abschnitts folgt, dass die Symmetrie der Einzelkristallite mindestens monoklin ist und die ausgezeichnete (d. h. auf den beiden anderen Achsen senkrecht stehende) Achse parallel der Dehnungsrichtung verläuft.

Für unsere weiteren Überlegungen bedienen wir uns des reziproken Gitters. Da der Basisvektor bekannt ist, und die beiden anderen Vektoren in der dazu normalen Ebene liegen müssen, brauchen wir nurmehr das reziproke Netz in dieser Ebene zu ermitteln.

Tabelle 2.  
Einteilung der Horizontalkomponenten bei *Bombyx mori*.

$\lambda$	Zugehörige Punkte
0.084	$A_1, I_1, II_1, III_1$
0.168	$A_2, I_2, II_2, III_2$
0.178	$A_3, I_3$
0.251	$A_4, II_3,$
0.324	$A_5, I_4$

Wir nehmen vorher eine Sichtung der Horizontalkomponenten, also aller in das Netz einzuordnenden Vektoren vor. Es ergibt sich zwanglos eine Aufteilung in fünf Gruppen, wie Tabelle 2 zeigt.

Wir wollen nun zwei Möglichkeiten gesondert behandeln.

a) die Punkte der ersten und zweiten Gruppe entsprechen den Reflexen erster und zweiter Ordnung derselben Ebenenserie;

b) die Punkte der ersten und zweiten Gruppe entsprechen verschiedenen Richtungen.

Unter der Annahme, dass den intensiven Reflexen niedrigere Indices entsprechen, können wir für den Fall a sämtliche möglichen Netze, in welchen sich alle Horizontalkomponenten unterbringen lassen, in der Weise finden, dass wir aus den Vektoren  $A_1, A_3$  und  $A_5$  bzw. Bruchteilen oder Vielfachen davon Dreiecke konstruieren. Durch jedes Dreieck ist ein Netz charakterisiert, indem die Grundvektoren und ihre Winkel festgelegt sind. Wenn auch die Horizontalkomponente von  $A_5$  nur äusserst schwache und nicht sehr sicher vermessbare Interferenzen aufweist, kann doch als sichergestellt gelten, dass  $A_5$  einer anderen Gitterrichtung entspricht als  $A_1$  bis  $A_4$ . Die Ungenauigkeit wird sich dahin auswirken, dass der sich ergebende Winkel zwischen  $A_1$  und  $A_3$  mit einem entsprechenden Fehler behaftet ist<sup>1)</sup>. Nimmt man an, dass

<sup>1)</sup> In diesem Punkte wurde etwas weiter gegangen, als in der bereits erschienenen vorläufigen Mitteilung. Dort hiess es: „Rühren  $A_1$  und  $A_2$  von derselben Netzebenenschar her, dann kann man alle Horizontalkomponenten (von den sehr schwachen und höchst unsicher vermessbaren Punkten abgesehen) als das ein- oder vielfache von nur zweien auffassen. Dann wird die Verwendung des Rationalitätsgesetzes bei Aufstellung des Gitters überhaupt unmöglich und seine Bestimmung ist bestenfalls mit derselben Genauigkeit durchführbar wie die röntgenographische Goniometrierung (Festlegung der Intensitätsmaxima auf der Lagenkugel).“ Eine Modifikation dieser Auffassung wurde insofern vorgenommen, als durch Verbesserung des Aufnahmемaterials bei der Vermessung dieser schwachen Interferenzen ( $A_5$  und  $I_4$ ) doch einige Sicherheit erreicht werden konnte, so dass es nunmehr berechtigt erscheint, bei Verfolgung dieses Falles nicht allein die röntgenographische Goniometrierung, sondern doch das Rationalitätsgesetz mit zugrunde zu legen.



die grössten Netzebenenabstände den dem kleinsten Glanzwinkel zugehörigen Abstand nicht wesentlich übersteigen, so findet man zehn mit dem Ergebnis der röntgenographischen Goniometrierung (speziell  $\angle A_1 A_4 = 40^\circ$ ) im Einklang stehende Möglichkeiten; sie sind in Tabelle 3 unter I bis X verzeichnet. In der ersten Spalte sind die Seiten des Grunddreieckes angegeben. Aus diesen errechnet man Achsen, Winkel und Volumen des Elementarkörpers, wie in den weiteren Spalten angegeben.

Tabelle 3. Elementarkörper von *Bombyx mori*.

	Grundvektoren			Achsen			$\gamma$	$V = \frac{abc}{\sin \gamma \text{ in } \text{\AA}^3}$	$n$	$d =$ Dichte
				$a$	$b$	$c$				
I	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	10.1	4.72	6.95	$66^\circ 2'$	302	2	1.40
II	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$2 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	10.45	4.95	6.95	$61^\circ 10'$	315	2	1.34
III	$2 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	13.5	6.37	6.95	$42^\circ 40'$	404	2	1.04
IV	$3 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	9.24	4.36	6.95	$83^\circ 30'$	213	2	1.98
V	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\frac{1}{3} \left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	9.40	8.92	6.95	$76^\circ 40'$	564	4	1.49
VI	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$2 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	11.52	8.98	6.95	$52^\circ 40'$	572	4	1.48
VII	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$3 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	11.37	10.74	6.95	$126^\circ 20'$	685	4	1.23
VIII	$4 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	17.70	4.60	6.95	$31^\circ 10'$	292	2	1.44
IX	$2 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$2 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	11.1	5.20	6.95	$56^\circ 0'$	333	2	1.27
X	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$3 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	17.05	17.71	6.95	$147^\circ 30'$	1129	8	1.50
XI	$2 \left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}$	$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{D}\right)_{A_3}$	$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_5}$	9.60	9.02	6.95	$73^\circ 52'$	576	4	1.47

Um unter diesen Fällen weiter einzugehen, nehmen wir den Vergleich der unmittelbar und röntgenographisch bestimmten Dichte zu Hilfe. Zur Berechnung der letzteren legen wir für die Minimalformel das Gewicht  $M = 128$  zugrunde. Wir stützen uns dabei auf die unter Zuhilfenahme der quantitativen Ergebnisse der chemischen Analyse

gewonnene Anschauung von R. BRILL<sup>1)</sup> sowie K. H. MEYER und H. MARK<sup>2)</sup>, nach welcher letzteren der kristallisierte Anteil des Seidenfibroins ein Alanyl-Glycyl-Polypeptid darstellt. Neuerdings hat diese Ansicht auf Grund rein chemischer Untersuchungen von ST. GOLDSCHMIDT und K. STRAUSS<sup>3)</sup> an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wir erhalten dann nach der bekannten Formel

$$V \cdot d = \frac{M \cdot n}{N_L}$$

die Dichten der letzten Spalten in Tabelle 3. Durch direkte Messung ergeben sich — wie in der Literatur angegeben — für die Dichte Werte zwischen 1.33 und 1.46. An getrockneten Fäden angestellte eigene Messungen bewegen sich im gleichen Intervall. Diese Zahlen lassen zunächst keinen Schluss auf die Dichte des kristallisierten Anteils zu. In Tabelle 4 sind nun die Dichten einiger Aminosäuren und Peptide<sup>3)</sup> zusammengestellt. Sämtliche Werte liegen — vom ersten Glied, dem Glycin abgesehen — zwischen 1.40 und 1.48, so dass wir den Eindruck gewinnen, dass dieser Bereich für die meisten Aminosäuren typisch ist. Wenn wir auch noch ausserhalb dieses Intervalls gelegene Dichten als möglich zulassen, so können wir doch die Fälle III, IV, VII und IX ohne weiteres ausschliessen, so dass I, II, V, VI, VIII und X zur Diskussion stehen.

Tabelle 4. Dichten einiger Aminosäuren und Peptide.

Substanz	Dichte
Glycin . . . . .	1.60
Alanin . . . . .	1.40
Tyrosin . . . . .	1.456
Dipeptid Alanin-Glycin . . . . .	1.435
Tripeptid Glycin-Alanin-Glycin . . . . .	1.48
Tetrapeptid Alanin-Glycin-Alanin-Glycin	1.455

Aus allen diesen Gittern lassen sich mit dem Ergebnis der Gonio-metriierung im Einklang stehende Kristallitanordnungen aufbauen. Wir greifen als Beispiel die Fälle I und V heraus.

In Fig. 4 ist die zur *c*-Achse normale Ebene des reziproken Gitters dargestellt. Die voll gezeichneten Pfeile gehören zu einem Gitter zu-

<sup>1)</sup> R. BRILL, loc. cit.    <sup>2)</sup> K. H. MEYER und H. MARK, Ber. Dtsch. chem. Ges. **61**, 1932. 1928.    <sup>3)</sup> ST. GOLDSCHMIDT und K. STRAUSS, Lieb. Ann. **480**, 263. 1930.

<sup>3)</sup> Die Dichten der Peptide wurden von Fräulein A. DOBRY im hiesigen Institut bestimmt (Dissertation Berlin 1930).

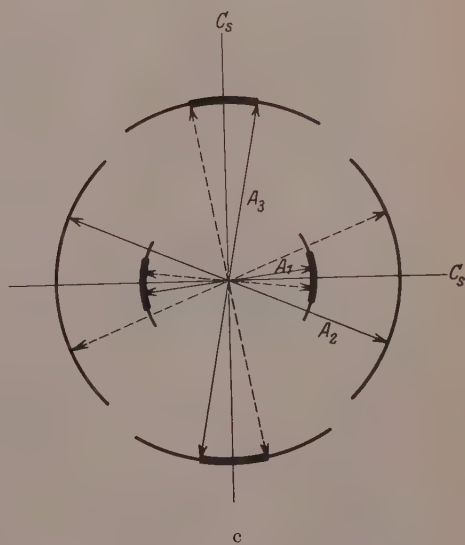
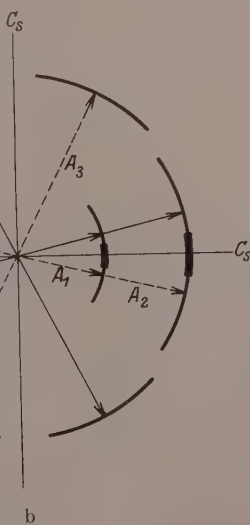
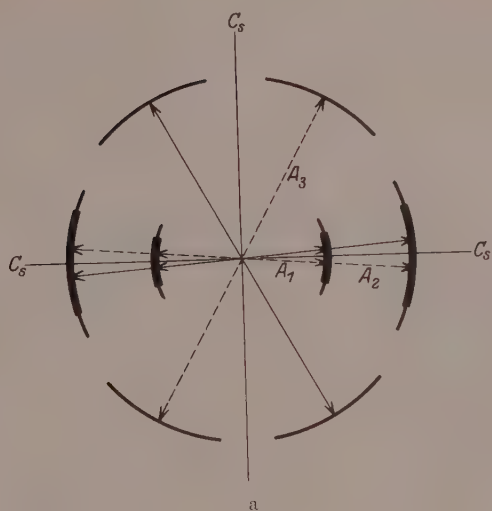


Fig. 4. Zur  $c$ -Achse normale Ebene des reziproken Gitters bei I, V und XI. Die vollen Pfeile sind die Vektoren einer Kristallitlage, die gestrichelten Pfeile die der spiegelbildlich gelegenen. Die Kreisbogen deuten die Streuung an.

sammen, die gestrichelten zum spiegelbildlich liegenden. Die Endpunkte der Pfeile entsprechen genähert dem idealen Röntgendiagramm, das man bei Durchleuchtung parallel der  $c$ -Achse erhalten würde (Fig. 2c). Bei realer Anordnung werden die Punkte auf den DEBYE-SCHERRER-Kreisen gleich weit nach rechts und links verschmiert. Es kommen ferner, wie schon erwähnt, Superpositionen und daher neue Maxima zustande. Man sieht, dass die Kreise in Fig. 4a und 4b durchaus dem Diagramm Fig. 2c entsprechen. Es stehen also beide Elementarkörper I und V mit dem Röntgenbefund im Einklang. In gleicher Weise lässt sich dies für II, VI, VIII und X zeigen. Eine Entscheidung unter diesen sechs Fällen ist vorläufig auf diesem Wege nicht zu erbringen. Die Indizierung für die beiden Beispiele I und V ist auf Tabelle 1 zu ersehen.

Wir gehen nun zum Fall b über. Nach obigem ist dann das Grunddreieck aus den Vektoren  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  zu konstruieren. Es ergeben sich sechs einfache Möglichkeiten. Scheiden wir jene Gitter aus, welche zu stark abweichender Dichte führen und in welche sich der Vektor  $A_3$  nicht einordnen lässt, so bleibt nurmehr der Fall XI der Tabelle 3 übrig. Versuchen wir mit diesem Elementarkörper eine mit dem Röntgendiagramm verträgliche Anordnung aufzubauen, so stoßen wir, wie Fig. 4c zeigt<sup>1)</sup>, auf Schwierigkeiten. Es ist nicht möglich, eine Stellung der Gitter aufzufinden, welche mit Fig. 2c im Einklang steht. Wir sind daher berechtigt, diese Möglichkeit auszuschliessen, um so mehr, als die unter a genannten Fälle mit den Experimenten in bestem Einklang stehen.

### 5. Einige Folgerungen der gewonnenen Ergebnisse.

Mit dem Strukturmodell von K. H. MEYER und H. MARK ist unser Ergebnis verträglich. Die Abstände der Hauptvalenzketten liegen in allen Fällen zwischen 4.5 und 6.1 Å.

Die Annahme zweier kristallisierter Bestandteile sei vorerst zurückgestellt, und zwar solange, als es weiter möglich ist, alle Experimente mit der Annahme einer kristallisierten Phase in Einklang zu bringen.

Auf eine auffällige Erscheinung sei noch hingewiesen.  $A_3$  sowie alle Ebenen mit der gleichen Horizontalkomponente (bzw. einem Bruchteil oder Vielfachen) geben scharfe Interferenzen, dagegen

<sup>1)</sup> Dieser Fall wurde in der vorläufigen Mitteilung diskutiert und auf die gleiche Schwierigkeit besonders hingewiesen.

liefern  $A_1$  und  $A_2$  und die zugehörigen Ebenen unscharfe breite Interferenzen. Man gelangt im Hinblick auf den Umstand, dass die Ebenen mit scharfen Interferenzen zur Folienebene annähernd normal stehen, die Ebenen mit breiten Interferenzen annähernd parallel, zur Vorstellung einer sehr ausgeprägten Kristallitform (sehr flache Schachtel) oder, wie man zunächst vermuten könnte, zu einer prinzipiellen Abweichung von der strengen Translation in einer Richtung. Sollte man bei den weiteren Untersuchungen zu dieser Entscheidung gelangen, so wäre dies im Zusammenhang mit der von K. H. MEYER und H. MARK<sup>1)</sup> vertretenen chemischen Konstitutionsauffassung der Seide von besonderer Bedeutung.

In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass Seide, welche längere Zeit in konzentrierter Essigsäure gelagert hatte, das Diagramm Fig. 5 ergibt. Es hat grosse Ähnlichkeit mit Fig. 2b, indem die Punkte  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_4$  bedeutend geschwächt sind. Es ist auffallend, dass nur die verbreiterten Punkte von dieser Intensitätsänderung betroffen werden. Ähnliche Erscheinungen treten, wie bereits bekannt, beim Behandeln mit Ameisensäure ein<sup>2)</sup>. Eine gesicherte Deutung für diesen Effekt kann vorläufig nicht gegeben werden.



Fig. 5.

Faserdiagramm von *Bombyx mori*, aufgenommen nach längerem Lagern in Essigsäure.

## II. *Satonia*.

Der Gang der Analyse war der gleiche wie bei *Bombyx mori* und wir können daher die Darstellung kürzer fassen. Die Fig. 6 zeigt entsprechende Aufnahmen wie bei *Bombyx mori*. Die erreichte Ordnung war ebenfalls eine sehr gute.

Die Bestimmung der Glanzwinkel und Horizontal-komponenten führte zu dem in Tabelle 5 zusammengestellten Ergebnis. Es ist möglich, dass ausser den angegebenen noch ein Äquatorpunkt mit einem  $\sin \frac{\beta}{2}$ -Wert von etwa 0.090 vorhanden ist; wegen der in der Nähe des Durchstosspunktes vorhandenen starken diffusen

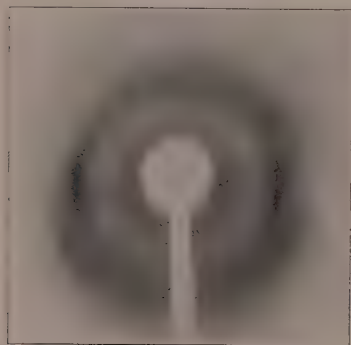
<sup>1)</sup> K. H. MEYER und H. MARK, loc. cit.

<sup>2)</sup> K. H. MEYER und H. MARK, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 224. Leipzig 1930.

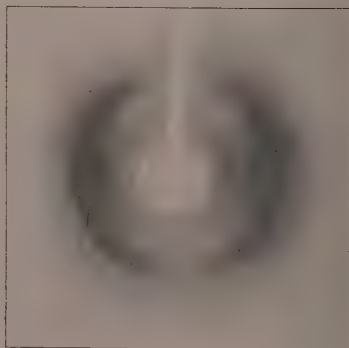




a



b



c

Fig. 6. Diagramme von Satonia. a) Faserbündel, senkrechte Aufnahme, identisch mit Diagramm von gewalztem Film bei Durchleuchtung parallel zur Walzebene und normal zur Walzrichtung.  $r=40$ . b) Gewalzter Film, Durchleuchtung normal zur Walzebene und normal zur Walzrichtung.  $r=41$ . c) Gewalzter Film, Durchleuchtung parallel zur Walzebene, parallel zur Walzrichtung.  $r=40$ .

Tabelle 5. Glanzwinkel, Horizontalkomponenten und Indizierung bei *Satonia*.

Punkt	$\sin \frac{\vartheta}{2}$	Horizontal- komponenten	Intensität	Indizierung
$A_1$	0.136	0.136	st.	100
$A_2$	0.171	0.171	sst.	030 und 130
$A_3$	0.280	0.280	schw.	050 oder 200
$I_1$	0.172	0.135	m.	101
$I_2$	0.205	0.175	schw.	031 und 131
$II_1$	0.258	0.145	m.	102?
$III_1$	0.335	0.095	schw.	?
$III_2$	0.368	0.180	schw.	033 und 133

Strahlung konnte das nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Doch wird die Wahrscheinlichkeit dafür durch das Vorhandensein eines Schichtlinienpunktes ( $III_1$ ) mit ungefähr der gleichen Horizontalkomponente erhöht.

Während bei *Bombyx mori* die Interferenzen der Äquatorpunkte typisch in zwei Gruppen, in scharfe und verschwommene, zerfallen, sind hier die beiden starken Äquatorpunkte etwa von gleicher Schärfe. Nur der sehr schwache Punkt  $A_3$  ist verbreitert. Auch in den Glanzwinkelwerten und Intensitäten bestehen beträchtliche Unterschiede gegenüber *Bombyx mori*. Ferner ist hervorzuheben, dass die Basis in niederen Ordnungen nicht mit merklicher Intensität reflektiert.

Dieser Sachverhalt lässt es als gegeben erscheinen, bei *Satonia* eine vollkommen neue, von *Bombyx mori* unabhängige Gitterbestimmung, vorzunehmen.

Für die Translationsperiode in der Faserachse ergab sich ein Wert von

$$c = 7.2 \pm 0.25,$$

also etwas verschieden von *Bombyx mori*. Wegen der Unsicherheit der Vermessung kann nicht als erwiesen gelten, ob dieser Unterschied reell ist.

Die Bestimmung der Symmetrie der Anisotropie führt zum gleichen Ergebnis wie bei *Bombyx mori*.

Bei der röntgenographischen Goniometrierung ist als unterschiedlich hervorzuheben:

1.  $A_1$  schliesst mit der Folienebene einen Winkel bis höchstens  $15^\circ$  ein.

2.  $A_2$  zeigt bei Durchstrahlung parallel der  $c$ -Achse einen vollen DEBYE-SCHERRER-Kreis.

3. Es ergab sich Zusammengehörigkeit, d. h. gleiche  $h, k$ -Indexkombination von  $A_2$  und  $I_2$ .

Bei Bestimmung der Kristallitanordnung und des Translationsgitters machen sich die in der Einleitung betonten Schwierigkeiten unangenehm geltend. Bei nicht entscheidbaren Alternativen nehmen wir Beschränkungen in der Diskussion der möglichen Fälle vor, so dass der Gitterbestimmung bei Satonia ein noch durchaus provisorischer Charakter zukommt.

Bei Bestimmung der Symmetrie des Gitters gelangt man in erster Näherung, wie bei Bombyx mori, dazu, den Kristalliten eine monokline Mindestsymmetrie zuzuschreiben. Die ausgezeichnete Achse verläuft wieder parallel der Dehnungsrichtung.

Eine Sichtung der Horizontalkomponenten ergibt, wie Tabelle 6 zeigt, eine Aufteilung in vier Gruppen. Die erste und zweite entsprechen sicher verschiedenen Richtungen und sollen allein als Grundlage für die Konstruktion des Gitters verwendet werden. Denn die dritte Gruppe könnte auch der gleichen Richtung wie die erste oder zweite angehören und die vierte ist mit einer zu grossen Unsicherheit behaftet. Die Einbeziehung dieser letzteren — vielleicht zur Richtung  $A_2$  gehörenden — Komponente würde zu einer Vergrösserung des Gitters führen.

Tabelle 6.

Einteilung der Horizontalkomponenten bei Satonia.

$\chi$	Zugehörige Punkte
0.136	$A_1, I_1, II_1(?)$
0.171	$A_2, I_2, III_2$
0.280	$A_3$
0.095	$III_1$

Bevor wir zur Gitterbestimmung übergehen können, müssen wir den Umstand erklären, dass  $A_1$  und  $A_2$  bei Durchleuchtung parallel der Dehnungsrichtung verschiedene Bogenlängen ausweisen. Es ist stets möglich zur Annahme zweier kristallisierter Substanzen Zuflucht zu nehmen. Doch wollen wir versuchen, mit einer Gitterart auszukommen. Für das Zustandekommen des DEBYE-SCHERRER-Kreises gibt es dann wohl zwei mögliche Erklärungen. Entweder es liegt eine Spiralfasertextur vor oder es sind im Gitter zwei im  $\sin \frac{\vartheta}{2}$ -Wert mit  $A_2$

übereinstimmende Richtungen vorhanden. Bei allgemeiner Lage in der Basisebene entstehen dann bei monoklinen Symmetrie acht Maxima, welche leicht zu einem gleichmässigen Kreis zusammenfließen können.

Zu einer erfolgreichen Diskussion des ersten Falles reicht das experimentelle Material nicht aus, weshalb wir uns der anderen Möglichkeit zuwenden. Entsprechend der Annahme haben wir die Konstruktion des Grunddreiecks mit den Vektoren  $A_1$  und  $A_2$  vorzunehmen, wobei letzterer Vektor zweimal genommen werden muss. Es ergeben sich zunächst 10 einfache Möglichkeiten. Engt man in analoger Weise

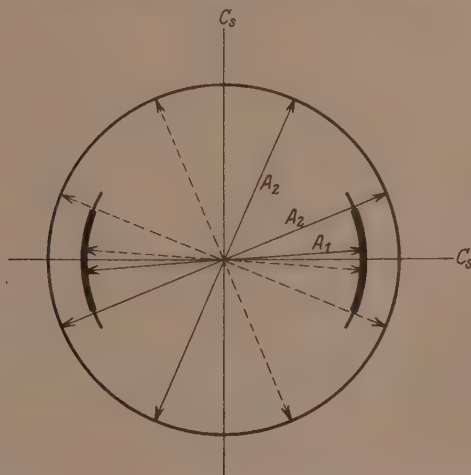


Fig. 7. Zur c-Achse normale Ebene des reziproken Gitters bei Satonia (siehe Fig. 4).

wie bei *Bombyx mori* ein (röntgenographische Goniometrierung und Vergleich der berechneten und gefundenen Dichte), so bleibt ein einziges Gitter übrig.

Es ist charakterisiert durch die Grundvektoren:

$$\left(\frac{1}{D}\right)_{A_1}, \quad \frac{1}{3} \left(\frac{1}{D}\right)_{A_2}, \quad \left(\frac{1}{D}\right)_{A_2},$$

Achsen und Winkel ergeben sich daraus zu:

$$a = 6.46 \quad \alpha = 90^\circ$$

$$b = 15.43 \quad \beta = 90^\circ$$

$$c = 7.2 \quad \gamma = 61^\circ 10'.$$

Das Volumen des Elementarkörpers beträgt:  $V = 627 \text{ \AA}^3$ . Mit  $M = 128$  und  $n = 4$  errechnet sich  $d = 1.35$ . Dieser niedrige Wert er-

regt Bedenken, so dass die obige Lösung als nicht vollkommen befriedigend zu bezeichnen ist.

Fig. 7 hat analoge Bedeutung wie Fig. 4. Wir sehen, es lässt sich mit dem angegebenen Elementarkörper eine Kristallitanordnung aufbauen, welche mit dem Ergebnis der Goniometrierung (Fig. 6c) in bestem Einklang steht.

Beim Behandeln mit Essigsäure treten zum Unterschied von *Bombyx mori* keine merklichen Intensitätsänderungen im Diagramm ein.

Der Vergleich sämtlicher Gitter von *Bombyx mori* mit dem von *Satonia*, zeigt, dass beträchtliche Verschiedenheit vorliegt. Bedenken wir noch, dass sich die beiden Typen durch das Auftreten bzw. Fehlen stark verbreiteter Punkte wesentlich unterscheiden, so kommen wir zur Überzeugung, dass es unbegründet wäre, die beobachteten Interferenzen aus einem einzigen Gitter abzuleiten. Das früher vielfach übliche Vorgehen für chemisch sehr ähnliche Substanzen eine gemeinsame quadratische Form aufzusuchen, ist im Falle der Naturseide sicher unstatthaft.

---

Wir möchten uns erlauben, Herrn Prof. Dr. R. O. HERZOG für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit unseren ergebensten Dank auszusprechen. Ebenso sind wir der Deutschen Gemeinschaft zur Erhaltung und Förderung der Forschung für Unterstützung dieser Arbeit vielen Dank schuldig.



## Zur Kenntnis der Alkalicellulosen.

(Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VIII<sup>1)</sup>.)

Von

Kurt Hess und Carl Trogus.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 30.)

Es wird die Änderung des Röntgendiagramms von natürlichen Cellulosefasern bei Berührung mit wässrigen, wässrig-alkoholischen und alkoholischen Natriumhydroxydlösungen erneut untersucht. In Abhängigkeit von der Alkalikonzentration werden zwei typische Röntgenfaserdiagramme beobachtet, die einer Natroncellulose I (*Na-Cell I*) und einer Natroncellulose II (*Na-Cell II*) entsprechen. Die Faserperiode von *Na-Cell I* ist  $10.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , die von *Na-Cell II*  $15.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ . Beim Trocknen der Fasern bleibt das Diagramm von *Na-Cell II* unverändert, das Diagramm von *Na-Cell I* geht in ein Diagramm über, das einer dritten Natroncellulose (*Na-Cell III*) entspricht, die sich von *Na-Cell II* wahrscheinlich durch den Kristallwassergehalt unterscheidet und die mit der von G. v. Susich und W. W. Wolke beschriebenen wasserfreien Alkalicellulose identisch ist. Die Alkaliverbindungen werden mit der Alkaliaufnahme und den Quellungserscheinungen der Fasern verglichen. Ähnlich wie mit Natriumhydroxyd reagiert die Cellulosefaser mit Kalium- und Lithiumhydroxyd unter Bildung von Verbindungen, die durch scharfe und voneinander verschiedene Röntgendiagramme gekennzeichnet sind.

### 1. Einleitung.

J. R. KATZ und H. MARK<sup>2)</sup> haben beobachtet, dass das Röntgendiagramm von Cellulosefasern in Natronlauge höherer Konzentration verschwindet und statt dessen ein linienarmes Diagramm auftritt, in dem nur zwei äquatoriale Schwärzungen (von den Autoren „Alkalicellulosestreifen“ genannt) erkennbar sind, deren Lage sich ein wenig mit Zunahme der Alkalikonzentration zu verschieben scheint. Die gleiche Erscheinung wurde auch bei der Behandlung von Cellulosefasern mit Lösungen von Kalium- und Lithiumhydroxyd<sup>3)</sup> beob-

<sup>1)</sup> Der wesentliche Inhalt dieser Mitteilung wurde in der Sitzung der Dtsch. chem. Ges. am 17. November 1930 vorgetragen. VII. Mitteilung vgl. K. HESS und C. TROGUS, Z. physikal. Ch. (B) **9**, 160, 1930. VI. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) **7**, 17, 1929. <sup>2)</sup> J. R. KATZ und H. MARK, Z. physikal. Ch. **115**, 385, 1924, besonders S. 396. J. R. KATZ in Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 369, 1924. Vgl. ferner J. R. KATZ und W. VIEWEG, Z. Elektrochem. **31**, 157, 1925. J. R. KATZ, Cellulosechemie **6**, 35, 1925. <sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. **115**, 400 bis 402, 1924.

achtet, wobei auffiel<sup>1)</sup>, dass die neue Interferenz für alle drei Basen „praktisch am gleichen Ort liegt“. G. v. SUSICH und W. W. WOLFF fanden kürzlich<sup>2)</sup> bei einer erneuten Untersuchung der Alkalieinwirkung auf Cellulosefasern auch bei Anwendung einer wesentlich verbesserten Aufnahmetechnik dieses Röntgenbild bestätigt, wobei indessen der früher von KATZ und MARK beobachtete einfache Streifen zu zwei Streifen aufgespalten erschien, entsprechend zwei Ebenenabständen von  $d = 4.6_8$  und  $d = 4.3_9$ . Ausserdem erhielten sie beim Trocknen der Fasern ein Röntgenfaserdiagramm, das mehr Interferenzen als die natronlaugefeuchten Fasern aufwies<sup>3)</sup>, so dass sich für die trockenen Präparate eine Bestimmung der Faserperiode ( $10.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$ ) ermöglichte.

Im Anschluss an eine Untersuchung über die faserige Kupferalkalicellulose<sup>4)</sup> haben wir uns ebenfalls mit der Alkalicellulose beschäftigt und in Anlehnung an die dort entwickelte Versuchsführung<sup>5)</sup> die Bildung von Alkalicellulose in Abhängigkeit von der Alkalikonzentration zunächst bei Raumtemperatur untersucht. Wir berichten im folgenden über das röntgenographische Ergebnis<sup>6)</sup> bei natürlichen Fasern<sup>7)</sup>.

## 2. Die Röntgenfaserdiagramme von Natroncellulose I und Natroncellulose II.

Nachdem in mehreren Fällen<sup>8)</sup> nachgewiesen worden war, dass bei Umsetzungen von Cellulose im Faserverband eine auffallend grosse Abhängigkeit der erhaltenen Reaktionsprodukte in dem Sinne besteht, dass geringe Änderungen von Temperatur, Konzentration und Art des Reaktionsmediums in sehr wesentlichen Änderungen des Röntgenbildes zum Ausdruck kommen können, lag es nahe, bei der röntgenographischen Untersuchung der Natronlaugeeinwirkung auf ähnliche Verhältnisse zu achten.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu J. R. KATZ in HESS, Chemie der Cellulose, S. 691. <sup>2)</sup> G. v. SUSICH und W. W. WOLFF, Z. physikal. Ch. (B) 8, 221. 1930. H. MARK und G. v. SUSICH, Naturw. 17, 804. 1929. <sup>3)</sup> Vgl. dazu auch die Röntgendiagramme getrockneter Natroncellulosefasern von J. R. KATZ (Z. physikal. Ch. 124, 352. 1925).

<sup>4)</sup> IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (B) 6, 1. 1929. Man vgl. auch Papierfabrikant 28, 169, 174. 1930. <sup>5)</sup> Vgl. dazu auch Z. physikal. Ch. (A) 145, 401. 1929.

<sup>6)</sup> Herr Dipl.-Ing. O. SCHWARZKOPF ist mit der präparativen Untersuchung des Vorgangs noch beschäftigt. <sup>7)</sup> Bei Verwendung mercerisierter Fasern liegen die quantitativen Verhältnisse etwas anders, worüber in einer besonderen Abhandlung berichtet wird.

<sup>8)</sup> K. HESS und C. TROGUS, Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1982. 1928. Z. physikal. Ch. (B) 4, 321. 1929. 5, 161. 1929. 7, 1, 17. 1930.

In Bestätigung dieser Erwartung wurde festgestellt, dass die Natroncellulose in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration in mindestens zwei typischen Formen auftritt, deren Existenz durch das Röntgenbild scharf nachweisbar ist. In Fig. 1 und 2 sind die Röntgenfaserdiagramme dieser beiden Formen, die chemischen Verbindungen zwischen Natriumhydroxyd und Cellulose entsprechen, wiedergegeben. Wir bezeichnen die dem Röntgendigramm der Fig. 1 entsprechende Verbindung mit Natroncellulose I (*Na-Cell I*), die dem



Fig. 1. Röntgenfaserdiagramm von *Na-Cell I*, aufgenommen unter 16 Gewichtsproz. Natronlauge. Plattenabstand 48 mm.

Tabelle 1.  
Bestimmung der Faserperiode von Natroncellulose I.

Interferenz	Intensität	$d$ in Å	Schichtlinien- produkt	Faserperiode in Å
$I_1$	m.st.	9.82	0.1479	<b>10.40</b>
$II_0$	m.st.	5.20	0.2924	<b>10.53</b>
				<b>10.4</b> (aus $d$ berechnet)
$II_1$	st.	4.44	0.2936	<b>10.49</b>
$III_1^*)$	sch.	3.20	0.4486	<b>10.31</b>

\*) Diese Interferenz fällt mit dem Interferenzring des Wassers zusammen.

Röntgendiagramm der Fig. 2 entsprechende Verbindung mit Natron-cellulose II (*Na-Cell II*). In beiden Fällen sind Ramiefasern mit Natronlauge entsprechender Konzentrationen bedeckt, im KESOM-Röhrchen eingeschmolzen aufgenommen worden.

Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, kann man der *Na-Cell I* die Faserperiode von  $10.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$  zuordnen<sup>1)</sup>.



Fig. 1a. Röntgenfaserdiagramm von *Na-Cell I*, aufgenommen wie Fig. 1, aber länger exponiert. Plattenabstand 25 mm.

Aus Tabelle 2 ergibt sich für die *Na-Cell II* eindeutig eine Faserperiode von  $15.1 \pm 0.2 \text{ \AA}$ , die durch die Auswertung des Schichtlinienprodukts von mindestens fünf<sup>2)</sup> Schichtlinien sehr sicher erscheint.

<sup>1)</sup> Bei stärker exponierten Aufnahmen beobachtet man zwischen den Schichtlinien noch Interferenzen, die weiteren Schichtlinien anzugehören scheinen und deren Vermessung darauf hindeutet, dass die wahre Faserperiode möglicherweise statt  $10 \text{ \AA}$   $20 \text{ \AA}$  gross ist. In Fig. 1a ist eine derartige Aufnahme wiedergegeben, in der die eingezeichneten Pfeile die Lage dieser beobachtbaren Schichtlinien andeuten. <sup>2)</sup> Man kann für die Berechnung noch wesentlich mehr Schichtlinien vermessen.

In Fig. 3 ist zur Bestätigung der bereits bei aufrechten Aufnahmen erkennbaren diatropen Reflexe eine Schwenkaufnahme von *Na*-Cell II wiedergegeben, bei der diese Reflexe an den Stellen im Diagramm auftreten, an denen sie gemäss der Berechnung der Faserperiode aus den Schichtlinienprodukten erscheinen müssen (in Fig. 3 ist die Lage



Fig. 2. Röntgenfaserdiagramm von *Na*-Cell II, aufgenommen unter 24 Gewichtsproz. Natronlauge. Plattenabstand 25 mm.

Tabelle 2.

Bestimmung der Faserperiode von Natroncellulose II.

Interferenz	Intensität	$d$ in Å	Schichtlinien- produkt	Faserperiode in Å
$I_1$	s.st.	6.88	0.1027	14.98
$I_2$	sch.	4.55	0.1041	14.79
$II_0$	m.st.	7.42	0.2081	14.84
$II_2$	m.st.	4.02	0.2035	15.17
$II_3$	st.	2.93	0.204	15.12
$III_0$	sch.	4.95	0.3090	14.98
$III_1$	sch.	4.43	0.3042	15.20
$III_2$	sch.	3.42	0.3022	15.28
$IV_0$	sch.	3.75	0.4094	15.03
$IV_1$	sch.	3.50	0.4015	15.32
$V_1$	s.st.	2.84	0.508	15.16



der berechneten Punkte durch  $\times$  gekennzeichnet). Ähnlich wie es bereits für Schwenkaufnahmen an Methylcellulose<sup>1)</sup> beobachtet worden ist, erscheinen aber auch im vorliegenden Falle in der Schwenkaufnahme neben den diatropen Reflexen Schwärzungen, die durch Überstrahlungen von Schichtlinienreflexen herrühren.

In der Schwenkaufnahme sowie auch in Schrägaufnahmen (vgl. Fig. 4) erkennt man an den Stellen, an denen die Basisreflexe zu erwarten sind, die Ausbildung scharfer Interferenzen auf allen Schichtlinien. Wie aus den früheren Erörterungen

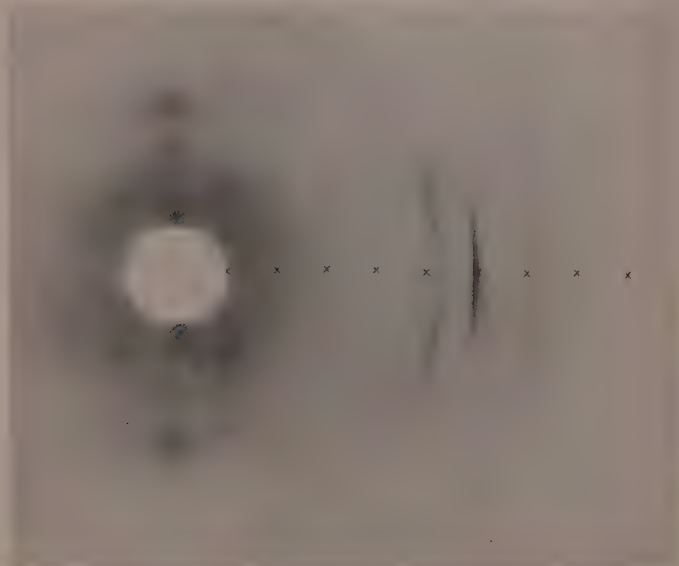


Fig. 3. Schwenkaufnahme von Na-Cell II (Schwenkachse  $\perp$  Faserachse; Schwenkungswinkel  $90^\circ$ ; Durchniesser der Kamera 142.6 mm).

hervorgeht<sup>2)</sup>, sind die Intensitäten auf dem Meridian eines realen Faserdiagramms indessen in vielen Fällen nicht zuverlässig auswertbar. So ist die Entscheidung der Frage, ob eine meridiale Intensität als diatroper oder als pseudodiatroper Reflex aufzufassen ist, besonders schwierig. Aus dem Auftreten solcher Reflexe kann daher keine sichere Folgerung auf die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Schraubenachse in Richtung der Faserachse gezogen werden. Rühren die scharfen, in den Fig. 2, 3 und 4 beobachtbaren meridialen Reflexe tatsächlich von diatropen Ebenen her, so ist für die Na-Cell II eindeutig eine Schraubenachse in der Faserichtung

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 9, 163. 1930. Vgl. auch die dort bemerkten Unsicherheiten für die Beurteilung der Schwenkaufnahmen. <sup>2)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 4, 329. 1929. 9, 167. 1930.

auszuschliessen. Es fällt dann ferner auf, dass der diatrope Reflex der sechsten Schichtlinie besonders stark ausgebildet ist (Schwenkaufnahme und Schrägaufnahme vgl. Fig. 4).

Von den Äquatorinterferenzen fallen die nahe am Durchstoss-punkt vorhandenen Hauptintensitäten auf, die bei *Na*-Cell I einem Ebenenabstand von  $12.6 \text{ \AA}$  ( $A_1$ ), bei *Na*-Cell II von etwa  $15 \text{ \AA}$  ( $A_1$ ) entsprechen<sup>1)</sup>. Neben diesen Intensitäten sind bei *Na*-Cell I zwei weitere sehr starke Äquatorialuntersitäten ( $A_3$  und  $A_4$ ) erkennbar, die praktisch an der Stelle liegen ( $d = 4.5_8$  und  $4.3_1 \text{ \AA}$ ), an der von



Fig. 4. Schrägaufnahme von *Na*-Cell II, auf die sechste Schichtlinie eingestellt ( $\beta = 73^\circ$ ). Plattenabstand 30 mm.

KATZ und MARK<sup>2)</sup> der „Alkalicellulosestreifen“ beobachtet wurde ( $d = 4.5_4 \text{ \AA}$ ) und die auch etwa mit den Streifen zusammenfallen ( $d = 4.6_8$  bzw.  $4.3_9 \text{ \AA}$ ), die G. v. SUSICH und W. W. WOLFF als diagnostisches Kennzeichen der Bildung der Natroncellulose benutzt haben. Daneben beobachtet man noch schwächere, aber ebenfalls scharfe Interferenzen auf dem Äquator, entsprechend  $d = 6.3 \text{ \AA}$  [ $A_2^3$ ] und  $d = 3.6_3 \text{ \AA}$  [ $A_5^4$ ]. Bei *Na*-Cell II sind ebenfalls noch weitere Äqua-

<sup>1)</sup> Die Reflexe sind bei *Na*-Cell II noch für streng monochromatische Strahlung zu bestätigen.

<sup>2)</sup> Vgl. loc. cit., S. 396.

<sup>3)</sup> 2. Ordnung von  $A_1$  (?).

<sup>4)</sup> 3. Ordnung von  $A_1$  (?).

torialinterferenzen zu beobachten, die aber wesentlich schwächer als im Falle von *Na*-Cell I sind ( $d=4.9_9$  und  $4.5_8$  Å).

Bemerkenswert ist, dass bei *Na*-Cell II die Hauptmenge der abgebeugten Energie nicht auf den Äquator fällt. Die intensivste Interferenz im ganzen Diagramm ist der bei Schrägaufnahmen an der Stelle des diatropen Punktes auf der sechsten Schichtlinie auftretende Reflex. In der Intensität folgt dann der Schichtlinienpunkt  $I_1$  und darauf die Schichtlinienpunkte  $II_3$  und  $V_1$ .

Trotzdem die neuen Diagramme sehr punktreich sind, sehen wir von einer weiteren Indizierung ab, da diese in Ermangelung höherer Orientierungen nur von zweifelhaftem Wert wäre.

In der *Na*-Cell II liegt ein zweites faseriges Cellulosederivat vor, dessen sicher bestimmbare Faserperiode wesentlich von der der Cellulose ( $10.3$  Å) abweicht. Die Faserperiode der Alkaliverbindung ( $15.1 \pm 0.2$  Å) stimmt, wenn auch nicht exakt, so doch grössenordnungsmässig mit der der Kupferalkalicellulose II überein, für die eindeutig eine Faserperiode von  $15.7 \pm 0.2$  Å festgestellt worden ist. Berücksichtigt man die Hauptvalenzkettenanordnung der Cellulose und im besonderen die Dimension einer Cellobiosegruppe von  $10.3$  Å (MEYER und MARK), so entspricht eine Faserperiode von  $15.1$  bzw.  $15.7$  Å etwa einem  $1\frac{1}{2}$ -fachen dieser Grösse, eine Folgerung, die im Rahmen der Annahme einer hauptvalenzmässigen Verknüpfung von Cellobiosegruppen sowie ihrer bisherigen röntgenographischen Begründung durchaus überrascht und nicht ohne weiteres verständlich ist. Diese Variante ist daher bei einer Revision der Raumgruppenbestimmung<sup>1)</sup> der Cellulose zu berücksichtigen.

Der Nachweis einer derartigen „Sesquiperiode“ auch für die *Na*-Cell II lässt deren Bevorzugung auch für andere Cellulosederivate erwarten. Eine weitere röntgenographische Durchmusterung von Cellulosederivaten ist daher empfehlenswert.

### 3. Beziehung zwischen Röntgendiagramm, Natronlaugekonzentration und Alkaliaufnahme der Faser.

In Tabelle 3 ist die Abhängigkeit des Röntgenbildes von der Alkalikonzentration zwischen 1 und 45 Gewichtsproz.<sup>2)</sup> bei  $18^\circ$  bis

<sup>1)</sup> Vgl. dazu K. HESS, C. TROGUS, L. AKIM und J. SAKURADA, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**. 1930 (im Druck). <sup>2)</sup> Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf Gramm Substanz in 100 g Lösung.

20° C) wiedergegeben (Kolumne 1 und 2). Daraus geht hervor, dass zwischen 12.5- und 19% iger Natronlauge das Röntgendiagramm der *Na-Cell I* und zwischen 21- und 45% iger Natronlauge das Röntgendiagramm der *Na-Cell II* beobachtet wird. Es fällt auf, dass die Interferenzen der Verbindung II innerhalb des engen Konzentrationsbereichs von 2% zur vollen Ausbildung kommen. Zwischen 19- und 21% iger Lauge wurden die Interferenzen beider Verbindungen nebeneinander beobachtet. Ähnlich wie es früher bei der Bildung der Kupferalkalicellulose für ein Cellulosederivat mit grosser Sicherheit nachgewiesen worden war, ist also auch im vorliegenden Falle das Auftreten der Röntgeninterferenzen der Natroncellulosen in Abhängigkeit von der Natronlaugekonzentration *sprunghaft*<sup>1)</sup>.

Vergleicht man mit den Röntgen-ergebnissen die von W. VIEWEG<sup>2)</sup> und zahlreichen anderen Forschern ermittelte Abhängigkeit der Alkaliaufnahme der Fasern von der Laugenkonzentration (Fig. 5), so ergibt sich, dass das Gebiet der Umwandlung des Röntgenbildes von *Na-Cell I* in das von *Na-Cell II* nicht, wie man aus phasentheoretischen Gründen

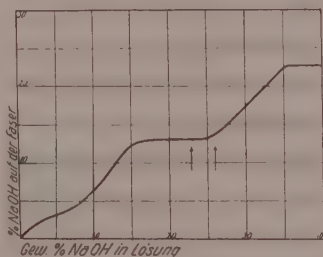


Fig. 5. Abhängigkeit der *NaOH*-Aufnahme von Cellulosefasern von der Alkalikonzentration der Lösung (nach W. VIEWEG). Die beiden Pfeile bezeichnen das Gebiet, in dem für Ramiefasern<sup>3)</sup> ungefähr der Übergang von *Na-Cell I* in *Na-Cell II* beobachtet wird.

<sup>1)</sup> Man vgl. ferner J. R. KATZ und H. MARK, Z. physikal. Ch. **115**, 397. 1925.

<sup>2)</sup> Vgl. in HESS, Chemie der Cellulose, S. 275ff.

<sup>3)</sup> Die in Fig. 5 dargestellte Kurve für die Alkaliaufnahme von Cellulosefasern ist für Baumwolle ermittelt worden. Nach den Bestimmungen VIEWEGS (Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 1920. 1924) ist die Alkaliaufnahme von Ramie gegenüber der von Baumwolle in dem Sinne verschoben, dass der Knickpunkt der Kurve für Ramie bei 12 Volumproz. *NaOH* (= ~ 10.5 Gewichtsproz. *NaOH*) der Lösung liegt, gegenüber 16 Volumproz. *NaOH* (= ~ 14 Gewichtsproz. *NaOH*) für Baumwolle. Wie weit der „horizontale“ Kurvenabschnitt für Ramie reicht, ist von VIEWEG nicht besonders angegeben worden. Liegen die Verhältnisse bei Ramie ähnlich wie bei einer von VIEWEG untersuchten Viscoseseide, für die der Knickpunkt der Kurve für die Alkaliaufnahme ebenfalls bei 12 Volumproz. *NaOH* liegt, so würde bei Ramie der „horizontale“ Kurvenabschnitt bis nahe an 28 Volumproz. (= ~ 22.5 Gewichtsproz.) *NaOH* reichen, also jedenfalls ein erhebliches Stück über 20 Gewichtsproz. *NaOH* hinaus, bei der wir die Umwandlung von *Na-Cell I* in *Na-Cell II* beobachten.

erwarten sollte, mit einem Steilanstieg<sup>1)</sup> der Kurve zusammenfällt, sondern mit dem Ende des horizontalen Kurvenabschnitts bzw. dem Anfang des zweiten Anstiegs der Kurve, der oft als der Ausdruck einer unspezifischen Adsorption gedeutet worden ist. Das Umwandlungsgebiet fällt danach mindestens zum Teil mit dem horizontalen Kurvenabschnitt zusammen, den W. VIEWEG als den Ausdruck für die Bildung einer, und zwar einer einzigen chemischen Verbindung mit dem Äquivalenzverhältnis  $2C_6:1NaOH$  glaubte ansehen zu sollen<sup>2)</sup>. Auf die Unsicherheit dieser Folgerung ist bereits von J. D'ANS und A. JÄGER<sup>3)</sup> hingewiesen worden. Auf Grund der erneuten Röntgenuntersuchung scheint sich noch im Bereich des horizontalen Kurvenastes die wichtige konzentrationsabhängige Umwandlung von *Na-Cell I* zu *Na-Cell II* zu vollziehen, die dann ähnlich wie die Umwandlung von Kupferalkalicellulose I in Kupferalkalicellulose II<sup>4)</sup> durch keinen ausgezeichneten Punkt der Kurve für die Basenaufnahme gekennzeichnet wäre. Um diese Verhältnisse endgültig zu klären, sind wir damit beschäftigt, die Adsorptionskurve an demselben Fasermaterial zu wiederholen, das für die Röntgenuntersuchung benutzt wurde).

#### 4. Verhalten der Natroncellulosen gegen Natronlauge verschiedener Konzentration.

Nach den in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnissen kann man erwarten, dass eine reversible Umlagerung der beiden Natroncellulosen in dem Sinne besteht, dass *Na-Cell I* beim Eintragen in Natronlauge über 20% in *Na-Cell II* und entsprechend umgekehrt *Na-Cell II* in *Na-Cell I* übergeht, und dass sich diese Reversibilität im Röntgenbild in entsprechender Weise äussert. Demgegenüber zeigt das Röntgenbild, dass beim Eintragen von *Na-Cell I* in Natronlauge von über 20% Alkalicellulosefasern erhalten werden, die zwar die erwarteten Interferenzen der *Na-Cell II* aufweisen, neben denen aber auch noch die Interferenzen der *Na-Cell I* erkennbar sind. Ausserdem zeigt sich unerwarteterweise, dass beim Behandeln von Fasern, die das Diagramm der *Na-Cell II* zeigen, mit Natronlauge unter 20% (bis etwa 14.5%) das Röntgenbild unverändert bleibt. Die Röntgeninterferenzen

<sup>1)</sup> Man vgl. dazu K. HESS, C. TROGUS und K. UHL, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 409, 421. 1929. <sup>2)</sup> Vgl. dazu auch B. RASSOW und K. SCHWARZE, Papierfabrikant **28**, 750. 1930. <sup>3)</sup> J. D'ANS u. A. JÄGER, Cellulosechemie **6**, 141. 1925. Vgl. auch R. WEGSCHEIDER, Z. angew. Ch. **22**, 1972. 1909. <sup>4)</sup> Vgl. K. HESS, Papierfabrikant **28**, 171. 1930.



Tabelle 3. Abhängigkeit von Quellung und Röntgenbild bei Ramiefasern von der Natronlaugekonzentration.

NaOH in Gewichtsprozent	Art der Alkalicellulose, nach dem Röntgenbild beurteilt	Interferenzverlängerung		Eigenschaft der feuchten Natroncellulose
		Alkalicellulose	Auswaschprodukt	
1 bis 9	unveränderte Cellulose	—	—	schwach gequollen, nicht plastisch
9 „ 12*)	Mischung von Na-Cell I und Cellulose	kaum erkennbar	kaum erkennbar	stark gequollen und plastisch
12-5	Na-Cell I	sehr schwach	„ „	
13	„	schwach	schwach	
14	„	mässig	mässig	
14-5	„	stark	stark	stark gequollen und Optimum der Plastizität
15	„	„	„	
16	„	mässig	„	gequollen und plastisch
17	„	„	„	
18	„	schwach	„	
19	„	kaum erkennbar	„	
20	Na-Cell I u. II	„ „	„	schwach gequollen und plastisch
21	Na-Cell II	nicht feststellbar	„	
22 bis 45	„	„ „	„	

\*) Zwischen diesen Konzentrationen liegt die von J. R. KATZ und W. VIEWEG (Z. Elektrochem. 31, 157. 1925) sowie von G. v. SUSICH und W. W. WOLFF (Z. physikal. Ch. (B) 8, 223. 1930) angegebene NaOH-Konzentration, bei der für Ramiefasern das Röntgenbild der Cellulose verschwindet.

von Na-Cell I treten erst bei einer wesentlich niederen Konzentration, z. B. bei 11 % NaOH, auf.

Aus diesen Beobachtungen muss gefolgert werden, dass die erwartete Reversion zwar grundsätzlich eintritt, dass aber die Konzentrationsverhältnisse dabei wesentlich andere sind, als man aus Tabelle 1 entnehmen muss. Die Reversion Na-Cell I  $\rightarrow$  Na-Cell II im Faserverband scheint durch besondere Umstände verhindert bzw. verzögert zu sein<sup>1)</sup>. Für eine Deutung dieser auffälligen Erscheinung wird zu berücksichtigen sein, dass es sich einerseits um ein heterogenes Gleichgewicht handelt, bei dem an sich schon Verzögerungserscheinungen

<sup>1)</sup> In diesem Sinne sind die bei G. v. SUSICH und W. W. WOLFF (Z. physikal. Ch. (B) 8, 225. 1930) in Fig. 5 zusammengestellten Versuche zu erklären.

zu erwarten sind, andererseits die Cellulosefaser mit Fremdhäuten umgeben und durchsetzt ist, die den Konzentrationsausgleich im Faserinnern gegenüber der Aussenflüssigkeit hemmen können (vgl. dazu S. 405ff). Schliesslich muss berücksichtigt werden, dass das Röntgenbild nur eine Aussage über den im kristallisierten Zustand vorliegenden Anteil der in Frage stehenden Substanzen zulässt.



Fig. 6. Ausgeblendete Äquatorinterferenzen: 1. *Na*-Cell I (unter 16% iger Natronlauge). 2. *Na*-Cell III (trocken). 3. *Na*-Cell II (unter 24% iger Natronlauge). 4. *Na*-Cell II (trocken). 5. Kaliumcellulose (unter 18.5% iger Kalilauge). 6. Lithiumcellulose (unter 10.2% iger Lithionlauge). 7. Lithiumcellulose (unter 10.9% iger Lithionlauge). 8. Natürliche Ramie.

### 5. Verhalten der Natroncellulosen beim Trocknen.

Die Fasern wurden zwischen Filtrierpapier mit der Hand von der anhaftenden Lösung abgedrückt und im Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd getrocknet. Das Röntgendiagramm von *Na*-Cell I (vgl. den ausgeblendeten Äquator in Fig. 6, Nr. 1) erfährt beim Trocknen Veränderungen, die darin bestehen, dass einerseits die nahe am Primärfleck liegende Interferenz ( $d = 12.5 \text{ \AA}$ ) sich nach aussen hin entfernt ( $d = 10.8 \text{ \AA}$ ), andererseits die äquatorialen

Hauptintensitäten ( $d = 4.5_3$  bzw.  $4.3_1 \text{ \AA}$ ) verschwinden und an ihrer Stelle eine sehr starke Einzelinterferenz ( $d = 4.5_3 \text{ \AA}$ ) auftritt (vgl. in Fig. 6, Nr. 2). Ausserdem beobachtet man bei der trockenen Faser zahlreiche scharfe äquatoriale Nebeninterferenzen. Man muss daraus folgern, dass beim Trocknen der faserigen *Na-Cell I* eine neue Substanz entsteht, wahrscheinlich in dem Sinne, dass *Na-Cell I* durch Abgabe von Wasser in eine dritte Natroncellulose übergeht, für die wir die Bezeichnung *Na-Cell III* vorschlagen. Auch *Na-Cell III* gibt ein gutes Faserdiagramm, aus dem gemäss Tabelle 4 eine Faserperiode von  $10.2_6 \pm 0.2 \text{ \AA}$  errechenbar ist.

Tabelle 4.

Bestimmung der Faserperiode von Natroncellulose III.

Interferenz	Intensität	$d$ in $\text{\AA}$	Schichtlinien- produkt	Faserperiode in $\text{\AA}$
$A_1$	st.	10.8	—	—
$A_2$	s.st.	4.48	—	—
$A_3$	sch.	3.87	—	—
$I_1$	sch.	9.45	0.1501	<b>10.24</b>
$II_0$	s.sch.	5.09	0.3032	<b>10.18</b>
$II_1$	st.	4.49	0.3001	<b>10.27</b>
$III_0$	s.sch.	3.36	0.4582	<b>10.08</b>
$III_1$	m.sch.	3.21	0.4461	<b>10.35</b>

In gleicher Weise getrocknete Fasern von *Na-Cell II* zeigen ein Diagramm, das gegenüber dem der unter Natronlauge aufgenommenen *Na-Cell II*, mit Ausnahme des Auftretens weiterer scharfer Interferenzen<sup>1)</sup>, keine Unterschiede erkennen lässt (vgl. in Fig. 6, Nr. 3 die feuchte Faser und Nr. 4 die trockene Faser). Im besonderen bleiben auch die charakteristischen Verhältnisse auf den Schichtlinien unverändert. Diese Feststellung gilt mit folgender Einschränkung.

Trocknet man Fasern ein, die mit Natronlauge dargestellt wurden, deren Konzentration nahe an den Grenzen der Konzentrationen des Umwandlungsbereichs (19 bis 21 Gewichtsproz.  $\text{NaOH}$ ) liegt, so beobachtet man oft ein Mischdiagramm von *Na-Cell II* und *Na-Cell III*. Es ist ohne weiteres verständlich, wenn Fasern aus 19% iger Natronlauge, die das Diagramm der *Na-Cell I* zeigen, beim Eintrocknen ein Mischdiagramm von *Na-Cell III* und *Na-Cell II* geben, in dem sich beim Austrocknen die Konzentration der im Innern der Fasern vorhandenen Natronlauge in das kritische Gebiet der Umwandlung

<sup>1)</sup> Vgl. auch hierzu Anm. 1 auf S. 394.

*Na*-Cell I  $\rightarrow$  *Na*-Cell II verschiebt, so dass beim Trocknen neben den Kristalliten von *Na*-Cell III auch solche von *Na*-Cell II entstehen.

Nicht so einfach ist die Deutung der Beobachtung, dass auch derartige Mischdiagramme sich bei der Trocknung von mit 21- bis 22 % iger Natronlauge behandelten Fasern zeigen, die im feuchten Zustand nur das Diagramm der *Na*-Cell II aufweisen. Es ist denkbar, dass bei derartigen Fasern im feuchten Zustand innerhalb der Hautkammern der Faser neben den Kristalliten von *Na*-Cell II gelöste *Na*-Cell I vorhanden ist, die beim Eintrocknen als *Na*-Cell III orientiert auskristallisiert.

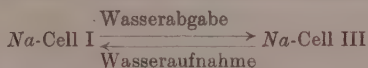


Fig. 7. Mischdiagramm von *Na*-Cell II und *Na*-Cell III. Plattenabstand 25 mm.

In Fig. 7 ist ein Mischdiagramm wiedergegeben, das beim Eintrocknen von *Na*-Cell I aus 21 % iger Natronlauge erhalten worden ist und in dem deutlich neben den Interferenzen von *Na*-Cell III die von *Na*-Cell II zu erkennen sind. Daneben treten, wie meistens beim Trocknen von Alkalicellulosefasern, zahlreiche scharfe DEBYE-SCHERRER-Reflexe auf, die möglicherweise von in der Faser auskristallisiertem Natriumhydroxyd herrühren<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Man beobachtet aber auch, besonders bei unvollständig getrockneten Fasern von *Na*-Cell II zahlreiche und scharfe längs der DEBYE-SCHERRER-Kreise verlängerte Intensitätsmaxima. Die Erscheinung bedarf weiterer Klärung.

Befeuchtet man faserige *Na*-Cell III mit Natronlauge unterhalb 19%, so geht sie in *Na*-Cell I über. Diesen Vorgang kann man wiederholen. Die Reversibilität des Vorgangs



und die Tatsache, dass oberhalb von 20 Gewichtsproz. nur *Na*-Cell II und nicht etwa *Na*-Cell III auftritt, scheinen es auszuschliessen, dass der Unterschied von *Na*-Cell I und *Na*-Cell III in einem verschiedenen Alkaligehalt zu suchen ist in dem Sinne, dass beim Trocknen von *Na*-Cell I die anhaftende bzw. innerhalb der Hautkammern vorhandene Natronlauge sich so konzentriert, dass eine natriumreichere Natroncellulose entsteht, die bei Reversion durch Wasserzugabe zu *Na*-Cell I hydrolysiert.

Wir weisen hier auf die unlängst von G. v. SÜSICH und W. W. WOLFF<sup>1)</sup> mitgeteilten Ergebnisse hin, die in bezug auf das Verhältnis der *Na*-Cell I („wasserhaltige Natroncellulose“) zur *Na*-Cell III („wasserfreie Natroncellulose“) zu einer ähnlichen Auffassung gekommen sind und von *Na*-Cell III auch ein Faserdiagramm erhalten haben.

## 6. Änderung der Natroncellulosen bei Behandlung mit Wasser und Methanol.

a) Behandlung mit Wasser. Erwartungsgemäss verschwinden die Röntgendiagramme von *Na*-Cell I und *Na*-Cell II beim Auswaschen der Fasern mit Wasser. Dabei scheint uns die Beobachtung wesentlich zu sein, dass nach dem Auswaschen die Röntgenbilder der alkalifreien Fasern trotz gleicher Alkalikonzentration bei Herstellung der Natroncellulose verschieden ausfallen, je nachdem, ob die Bildung der Natroncellulose und die nachfolgende Auswaschoperation im gespannten oder ungespannten Zustand durchgeführt worden war. Im Falle ungespannter Fasern erhält man oberhalb einer Natronlaugekonzentration von etwa 12.5 % bei 18°<sup>2)</sup> beim Auswaschen mit Wasser das Diagramm der Hydratcellulose. Im gespannten Zustand dagegen hängen die beobachteten Diagramme der Auswaschprodukte sowohl vom Grad der Spannung als auch von der Konzentration der verwendeten Natronlauge ab. So beobachtet man bei gut gespannten Fasern, die in Natronlauge steigender Konzentration eingelegt waren, von etwa 30 bis 35 %<sup>3)</sup> an beim Auswaschen Faserröntgendiagramme, in denen die Interferenzen der natürlichen Cellulose gegenüber denen

<sup>1)</sup> G. v. SÜSICH und W. W. WOLFF, loc. cit.    <sup>2)</sup> Die Verhältnisse verschieben sich bekanntlich stark mit der Temperatur; über die Abhängigkeit von der Temperatur wird erst gelegentlich der Mitteilung über die präparativen Verhältnisse berichtet.

<sup>3)</sup> Wir spannen die Fasern auf Glasrahmen oder Glasplatten. Da dabei der Grad der Spannung nur schlecht definiert ist und ausserdem sicher nicht alle Fasern der verwendeten Bündel gleichmässig gespannt sind, so lassen sich unter den gegebenen Verhältnissen derartige Konzentrationsangaben nur annäherungsweise machen.



der Hydratcellulose in um so stärkerem Mass hervortreten, je höher die Konzentration der zur Bildung der Natroncellulose verwendeten Natronlauge war und je stärker gespannt worden war. Wir haben festgestellt, dass selbst bei mehrwöchentlichem Lagern von gut gespannten Ramiefasern in 45% iger Natronlauge nach dem Auswaschen in gespanntem Zustand nur die scharfen Interferenzen der natürlichen Cellulose vorhanden waren<sup>1)</sup>. Über die Deutung der Erscheinung vgl. S. 405/406.

b) Behandlung mit Methanol. Bei Behandlung der faserigen *Na-Cell I* mit Methanol verschwinden die plastisch-elastischen Eigenschaften (vgl. S. 391) der Fasern (und zwar auffallend schnell) wahrscheinlich infolge von Entwässerung der intermicellaren Räume<sup>2)</sup>, während das Röntgenbild besonders bei längerer Einwirkung an Schärfe sehr erheblich abnimmt. Die Abnahme der Schärfe der Intensitäten ist auf eine Zersetzung<sup>3)</sup> der *Na-Cell I* durch Methanol zurückzuführen, die so verläuft, dass der Abbau zunächst von der Oberfläche der Natroncellulosekristalle her beginnt und sich in dem Mass vervollständigt, als Methanol in das Kristallinnere einzudringen vermag. Die Beobachtung weist darauf hin, dass analytische Bestimmungen des Alkaligehalts nach dem Auswaschen der Fasern mit Alkohol nur mit Vorsicht zur Bestimmung stöchiometrischer Verhältnisse zwischen Alkali und Cellulose benutzt werden dürfen.

Behandelt man Fasern von *Na-Cell II*, die, wie auf S. 391 bemerkt ist, im Gegensatz zu den Fasern von *Na-Cell I* plastisch-elastische Eigenschaften vermissen lassen, mit Methanol, so beobachtet man zunächst bei ausreichend langer Behandlung die Ausbildung des Röntgenbildes von *Na-Cell I*, wobei ebenfalls die Schärfe der Interferenzen zu wünschen übriglässt. Es ist bemerkenswert, dass selbst nach 24stündiger Behandlung mit Methanol das Diagramm noch nicht mit dem der Cellulose bzw. Hydratcellulose identisch ist. Die Zersetzung von *Na-Cell I* erfolgt offenbar im Vergleich zur Zersetzung der *Na-Cell II* wesentlich träger, wofür ebenfalls die Ausführungen auf S. 391 bis 392 zu berücksichtigen sind.

<sup>1)</sup> Z. physikal. Ch. (B) 4, 321 bis 322 sowie 336 bis 337. 1929. <sup>2)</sup> Vgl. Z. angew. Ch. 43, 471. 1930. <sup>3)</sup> Bei der Zersetzung muss berücksichtigt werden,

dass neben der unmittelbaren Zerlegung von *Na-Cell I* in Cellulose und Natriumhydroxyd auch *Na-Cell III* als Zwischenstufe infolge der entwässernden Wirkung (man vgl. G. v. SUSICH und W. W. WOLFF, loc. cit.) von Methanol auftritt. Die dann zu erwartende Bildung von Mischpräparaten würde die unscharfen Diagramme im Verlauf der Methanolbehandlung verständlich machen (man vgl. Z. physikal. Ch. (B) 7, 23. 1930).

### 7. Bildung der Natroncellulosen bei Gegenwart von Methanol.

Die Behandlung von Ramiefasern mit wasserfreiem 20% igem Natriumhydroxyd-Methanol führt selbst nach tagelanger Einwirkung bei 18° zu keiner Veränderung im Röntgenbild. Erst bei mehrwöchentlicher Einwirkung verschwinden die Interferenzen der Cellulose allmählich und an ihrer Stelle beobachtet man das gut ausgebildete Faserdiagramm der *Na-Cell III* bzw. der *Na-Cell II*. Es wurde ferner festgestellt, dass die Umwandlung von *Na-Cell II* in *Na-Cell I* durch methylalkoholisches Natriumhydroxyd bei Abwesenheit von Wasser nicht gelingt. Das Röntgenbild von *Na-Cell II* bleibt beim Einlegen der Fasern in 15- bis 18% iges *NaOH*-Methanol im wesentlichen unverändert. Beim Behandeln faseriger *Na-Cell II* mit 20% igem Natriumhydroxyd-Methanol beobachtet man indessen neben den ursprünglichen Interferenzen zwei auffallend scharfe Äquatorialinterferenzen ( $d = 11.3_1$  und  $9.8_2$  Å), über deren Bedeutung noch keine sicheren Aussagen gemacht werden können<sup>1)</sup>. Auch die Umwandlung von *Na-Cell I* in *Na-Cell II* in Natriumhydroxyd-Methanol geht gar nicht oder auch nur sehr langsam vor sich. Unsere Erfahrungen reichen noch nicht aus, um endgültig zu beurteilen, ob sie auch bei sehr langer Einwirkung ausbleibt.

Mit zunehmendem Wassergehalt der methylalkoholischen Lauge aber bilden sich an Cellulosefasern sehr bald die beschriebenen Diagramme der Natroncellulosen aus. Wir heben hervor, dass in den wasserhaltigen methylalkoholischen Laugen das Gebiet des Übergangs von *Na-Cell I* in *Na-Cell II* bei etwa denselben Alkalikonzentrationen liegt<sup>2)</sup> wie im Falle der alkoholfreien Laugen.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass jedenfalls für die Bildung von *Na-Cell I* sowie für die Umlagerung von *Na-Cell II* in *Na-Cell I* die Gegenwart von Wasser notwendig ist.

### 8. Die Natroncellulosen in ihrer Beziehung zur Faserquellung.

a) Volumenänderung. Als Mass der Quellung (totale Quellung) von Cellulosefasern gilt die Volumenzunahme des Bodenkörpers, für deren Bestimmung verschiedene Methoden angegeben worden sind.

<sup>1)</sup> Man muss dabei unter anderem auch an die Möglichkeit denken, dass durch Methanol in den Hautkammern der Faser (vgl. S. 405/406) gelöstes *NaOH* infolge Raumbeschränkung (vgl. S. 405) in Richtung der Faserachse orientiert auskristallisiert. <sup>2)</sup> Über die genaue Abhängigkeit der Bildung der beiden Formen von der Alkalikonzentration bei Gegenwart von Methanol wird später berichtet.

Da derartige Messungen an den von uns benutzten Ramiefasern noch nicht abgeschlossen sind, begnügen wir uns für den Vergleich mit den Röntgenergebnissen vorläufig mit den bekannten Angaben über die Abhängigkeit der Quellung von der Natronlaugekonzentration. Nach E. HEUSER und R. BARTUNEK<sup>1)</sup> liegt das Quellungsmaximum von Baumwollfasern bei Raumtemperatur bei etwa 14 volumprozentiger Natronlauge, und nach den Messungen von W. WELTZIEN und G. ZUM TOBEL<sup>2)</sup> bei etwa 16 Volumproz. Für verschiedene Zellstoffe finden A. LOTTERMOSER und H. RADESTOCK<sup>3)</sup> das Quellungsmaximum bei 13 bis 15 Volumproz.  $\text{NaOH}$ . Wenn die einzelnen Fasersorten auch eine verschiedene Lage des Quellungsmaximums aufweisen, so geht doch aus dem Vergleich dieser Angaben mit den in Tabelle 3 zusammengestellten Röntgenergebnissen eindeutig hervor, dass das Quellungsmaximum in das Konzentrationsgebiet der Natronlauge fällt, in dem  $\text{Na-Cell I}$  gebildet wird.

b) Plastisch-elastische Eigenschaften. Kolumne 5 der Tabelle 3 enthält grobe Schätzungen bezüglich der plastisch-elastischen Eigenschaften der Alkalifasern, die bekanntlich infolge Flüssigkeitsaufnahme bei der Quellung von Cellulosefasern in auffälligem Mass auftreten<sup>4)</sup>.

c) Micellarreihenverschiebung. Aus einer polariskopischen Untersuchung gequollener Cellulosefasern geht ferner hervor<sup>4)</sup>, dass der bei der Faserquellung erfolgenden Faserverkürzung eine Verlagerung der Micellarreihen im Sinne einer Zunahme ihres Neigungswinkels gegen die Faserachse parallel geht, die sich im Röntgenbild in einer Verlängerung der Interferenzen längs der DEBYE-SCHERRER-Kreise äussert. Aus Kolumne 3 und 4 der Tabelle 3 geht hervor, wie weit diese Entartung der Faserdiagramme der Natroncellulosen und der aus ihnen mit Wasser regenerierten Fasern geht. Es ist bekannt, dass die nach dem Auswaschen der Alkalicellulosefasern erhaltenen Hydratcellulosefasern im ganzen Gebiet der Hydratcellulosebildung eine starke Linienverlängerung im Röntgendiagramm zeigen. Durch Spannen der Fasern lässt sich dieser Effekt praktisch vollständig unterbinden. Für die Röntgendiagramme der faserigen Natroncellulosen beobachtet man, dass der Effekt trotz Verwendung unge-

<sup>1)</sup> E. HEUSER u. R. BARTUNEK, *Cellulosechemie* **6**, 23. 1925.    <sup>2)</sup> W. WELTZIEN und G. ZUM TOBEL, *Seide* **31**, 132. 1926.    <sup>3)</sup> A. LOTTERMOSER u. H. RADESTOCK, *Z. angew. Ch.* **40**, 1508. 1927.    <sup>4)</sup> Vgl. dazu K. HESS, C. TROGUS, N. LUBITSCH und L. AKIM, *Koll. Z.* **51**, 89. 1930. K. HESS, *Z. angew. Ch.* **43**, 471. 1930.

spannter Fasern (Ramie) ausschliesslich nur im Gebiet starker Quellung, d. h. zwischen 13- bis 16% iger Natronlauge, auftritt, also nur im Bereich der Existenz von *Na-Cell I* (vgl. Kolonne 3 in Tabelle 3). Es geht daraus hervor, dass die Micellarreihenverlagerung, ähnlich wie bei der Quellung in Kupferamminlösung bzw. bei der Quellung von faserigen Celluloseestern in organischen Flüssigkeiten, auch bei diesem System mit der Quellung bzw. der Formänderung der Fasern gekoppelt ist, und dass sich auch für die Verlagerung der Micellarreihen die *Na-Cell I* verantwortlich erweist.

Aus Kolonne 4 der Tabelle 3 geht hervor, dass eine derartige Linienvorverlängerung im Diagramm für die nach dem Auswaschen der Alkalicellulosen entstehende Hydratecellulose<sup>1)</sup> im ganzen Konzentrationsbereich besteht. Das ist verständlich, denn beim Auswaschen mit Wasser wird von 16% iger Lauge ab das kritische Konzentrationsgebiet maximaler Quellung (13 bis 16% *NaOH*) durchlaufen. In diesem Sinne vermeiden wir die Entartung des Diagramms bei der Zersetzung der Natroncellulosen zu Hydratecellulose in ungespanntem Zustand (selbstverständlich mit Ausnahme des kritischen Konzentrationsbereichs) dadurch, dass nicht unmittelbar mit Wasser, sondern zunächst vorsichtig mit Alkohol die Hauptmenge der anhaftenden Natronlauge aus der Faser entfernt und dann erst mit Wasser ausgewaschen wird.

*Zusammenfassend geht aus dem vorangehenden hervor, dass die dem Röntgendiagramm der Fig. 1 entsprechende Na-Cell I im wesentlichen in dem Konzentrationsgebiet der Alkalilauge vorliegt, in dem die Fasern ein Optimum der für die Quellung typischen Eigenschaften aufweisen, während die dem Röntgendiagramm der Fig. 2 entsprechende Na-Cell II für das Gebiet charakteristisch ist, in dem die typischen Quellungserscheinungen fehlen<sup>2)</sup>.*

## 9. Röntgenfaserdiagramme von Kalium- und Lithiumcellulose.

Ähnlich wie mit Natronlauge entstehen auch mit Kali- und Lithionlauge charakteristische Verbindungen, die sich durch scharfe und punktreiche Faserdiagramme auszeichnen. Bereits in der Verschiebekamera bei ausgeblendetem Äquator erkennt man deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Alkalicellulosen. In Fig. 6, Nr. 5 und 7, sind die ausgeblendeten Äquatorialinterferenzen einer Kaliumcellulose

<sup>1)</sup> Vgl. R. O. HERZOG und G. LONDBERG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 331, 1924.

<sup>2)</sup> Die in diesem Gebiet noch wahrnehmbare Faserverbreiterung bei nahezu fehlender Plastizität der Fasern ist, wie man den Gitterkonstanten entnehmen kann, im wesentlichen auf den Einbau der *NaOH*-Moleküle in das Gitter zurückzuführen, ähnlich wie es im Falle der Kupferalkalicellulosen nachgewiesen worden ist. *Na-Cell III* zeigt ebenfalls keine plastischen Eigenschaften.

und einer Lithiumcellulose wiedergegeben. Die Kaliumcellulose war mit 18.5 Gewichtsproz. Kalilauge, die Lithiumcellulose mit 10.9 Gewichtsproz. Lithionlauge, beide bei Raumtemperatur erhalten und in Berührung mit der Flotte röntgenographiert worden. Bei der Kaliumcellulose beobachtet man auf dem Äquator drei Intensitäten, von denen die stärkste unscharf und schwer vermessbar ist ( $d \approx$  etwa  $12 \text{ \AA}$ ), die zweite einem Netzebenenabstand von  $d = 4.4_5 \text{ \AA}$  und die dritte einem Netzebenenabstand von  $d = 3.9_7 \text{ \AA}$  entspricht. Die dritte Inten-



Fig. 8. Röntgenfaserdiagramm von Lithiumcellulose, aufgenommen unter 10.9 Gewichtsproz. Lithionlauge. Plattenabstand 25 mm.

sität stellt möglicherweise noch die 0 0 2-Interferenz der natürlichen Cellulose dar.

Bei der Lithiumcellulose beobachtet man fünf Äquatorialinterferenzen, entsprechend  $d \approx$  etwa 18, 10.5,  $4.6_9$ ,  $4.3_4$  und  $4.02 \text{ \AA}$ . Die Interferenz  $A_5$  kann möglicherweise wieder die 0 0 2-Interferenz der natürlichen Cellulose sein, deren Kristallite unter diesen Reaktionsverhältnissen noch nicht alle umgesetzt sind.

Nr. 6 in Fig. 6 entspricht dem Äquator eines unter 10.2% iger Lithionlauge aufgenommenen Ramiefaserbündels (gespannt), auf dem neben den Interferenzen der Lithiumcellulose noch solche der natür-



lichen Ramiecellulose (vgl. Nr. 8 in Fig. 7) zu erkennen sind. 10·2% ige Lithionlauge vermag also unter diesen Bedingungen noch nicht alle Kristallite der verwendeten Ramiefaser (gespannt) in Lithiumcellulose zu verwandeln.

In Fig. 8 ist das vollständige Faserdiagramm dieser Lithiumcellulose, beide unter Lauge aufgenommen, wiedergegeben.

Tabelle 5.

Bestimmung der Faserperiode einer Kalicellulose.

Interferenz	Intensität	$d$ in Å	Schichtlinien- produkt	Faserperiode in Å
$A_0^*)$	s.st.	etwa 12	—	—
$A_1$	s.st.	4·45	—	—
$A_2$	sch.	3·97	—	—
$I_1$	sch.	9·36	0·1522	<b>10·12</b>
$II_0$	sch.	5·12	0·3005	<b>10·24</b>
$II_1$	sch.	4·45	0·2980	<b>10·32</b>
$III_0$	m.st.	3·42	0·4418	<b>10·26</b>
$III_1$	sch.	3·02	0·4583	<b>10·08</b>

\*) Unscharf.

Tabelle 6.

Bestimmung der Faserperiode einer Lithiumcellulose.

Interferenz	Intensität	$d$ in Å	Schichtlinien- produkt	Faserperiode in Å
$A_1$	s.st.	18	—	—
$A_2$	st.	10·5	—	—
$A_3$	s.st.	4·69	—	—
$A_4$	st.	4·34	—	—
$A_5$	sch.	4·02	—	—
$I_1$	sch.	4·96	0·1461	<b>10·56</b>
$II_0$	st.	5·28	0·2924	<b>10·56</b>
$II_1$	sch.	4·60	0·2974	<b>10·36</b>
$III_0$	st.	3·37	0·4447	<b>10·41</b>

Tabelle 5 enthält die Bestimmung der Faserperiode der Kaliumcellulose, Tabelle 6 die entsprechende Bestimmung für die Lithiumcellulose. Kaliumcellulose hat danach eine Faserperiode von  $10·2 \pm 0·2$  Å, Lithiumcellulose eine solche von  $10·4 \pm 0·2$  Å. Beide Doppelverbindungen gehören also dem Typus der Na-Cell I an<sup>1)</sup>. In Fig. 9

<sup>1)</sup> Für die Faserperiode besteht indessen nach den Erfahrungen bei der Na-Cell I auch die Möglichkeit eines doppelt so grossen Wertes.

ist entsprechend Fig. 3 eine Schwenkaufnahme der Kaliumcellulose, und in Fig. 10 eine Schwenkaufnahme der Lithiumcellulose wiedergegeben, aus denen hervorgeht, dass die meridialen Reflexe in beiden Fällen auffallend gut ausgebildet sind.

Wir haben festgestellt, dass sowohl Kalium- als auch Lithiumcellulose in mehreren Formen existieren, über die gelegentlich Näheres mitgeteilt werden soll.

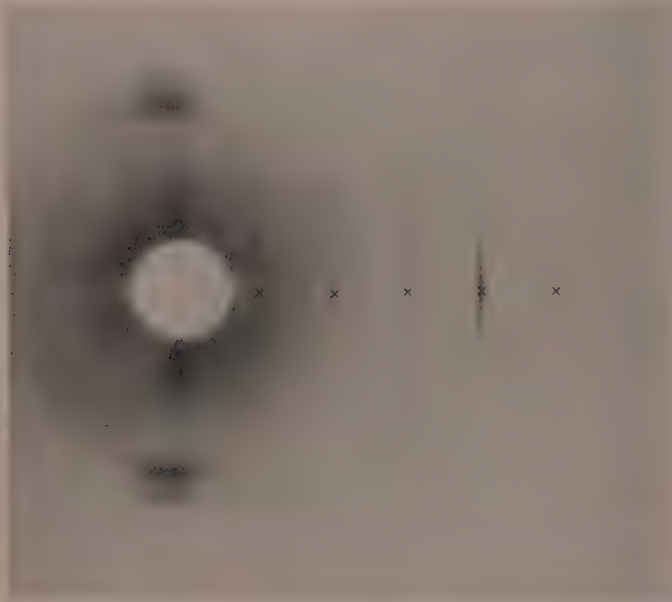


Fig. 9. Schwenkaufnahme von Kaliumcellulose (Schwenkachse  $\perp$  Faserachse; Schwenkungswinkel  $90^\circ$ ; Durchmesser der Kamera 142.6 mm).

### 10. Folgerungen.

Die vorangehenden Beobachtungen zeigen in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei der Quellung von Cellulosefasern in Kupferamminlösung<sup>1)</sup>, dass bei der Einwirkung des Quellungsmittels faserige Umsetzungsprodukte entstehen, die bei der röntgenographischen Untersuchung neue scharfe Faserdiagramme zeigen. Diese sind als Ausdruck für die Bildung chemischer Verbindungen zwischen

<sup>1)</sup> C. Trogus und K. Hess, Z. physikal. Ch. (B) **6**, 1. 1929. (A) **145**, 401. 1930.

Cellulose und dem Quellungsmittel anzusprechen, die wahrscheinlich ähnlich wie die bekannten Doppelverbindungen zwischen Oxy- bzw. Polyoxyverbindungen und Alkalien aufgebaut sind<sup>1)</sup>.

Schon die früheren Untersuchungen über die Einwirkung von Alkalien auf Cellulosefasern führten zu der Feststellung, dass bei derartigen Vorgängen die Micelle der Cellulosefasern eine weitgehende Veränderung erleiden. Die zur Zeit dieser Untersuchungen noch unvollkommen entwickelte Aufnahmetechnik verhinderte indessen die

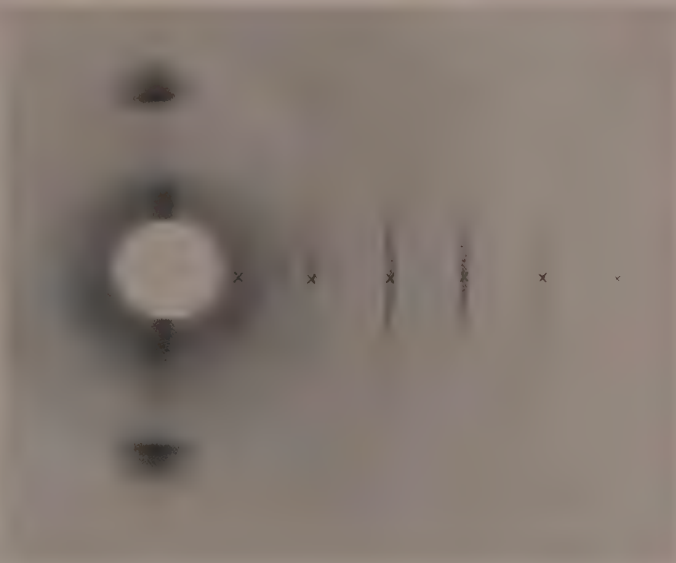


Fig. 10. Schwenkaufnahme von Lithiumcellulose (Schwenkachse  $\perp$  Faserachse; Schwenkungswinkel  $90^\circ$ ; Durchmesser der Kamera 142.6 mm).

genaue Erkennung der Vorgänge, in dem z. B. eine für Natronlauge, Kalilauge und Lithionlauge praktisch gleiche Änderung des Gitters (Auftreten nur eines einzigen „Alkalicellulosestreifens“, der an der gleichen Stelle im Diagramm zu liegen schien) als unspezifische Wirkung dieser Alkalien im Sinne einer Gitterdeformation durch Quellung zu deuten versucht wurde. Als besonderes Kennzeichen dieser Deformation galt gerade die Linienarmut der Diagramme.

<sup>1)</sup> K. Hess, Z. angew. Ch. 38, 230. 1925. Die Chemie der Cellulose, S. 271f.

Mit der unvollständigen Ausbildung von Röntgendiagrammen von Cellulosefasern nach oder während der Behandlung mit Quellungsmitteln ist ferner die Konstitution der Cellulose in Zusammenhang gebracht worden<sup>1)</sup>.

Die Tatsache, dass aber bei allen bisher eingehender untersuchten Quellungserscheinungen<sup>2)</sup> scharfe, punktreiche Röntgendiagramme auftreten, die sich grundsätzlich nicht mehr von den Röntgendiagrammen normaler Verbindungen unterscheiden, zeigt, dass man die Ergebnisse einer unvollkommenen Aufnahmetechnik überschätzt hat, und dass man diese Quellungserscheinungen nicht mehr als den Ausdruck einer besonderen Eigenart der Cellulose betrachten muss.

Infolge der beobachteten scharfen Röntgenbilder kann ein Zweifel nicht mehr darüber bestehen, dass während der Quellung der Fasern chemische Verbindungen zwischen Cellulose und dem Quellungsmittel entstehen, so dass man für die Quellungserscheinungen an den Fasern nicht die Cellulose selbst, sondern die Eigenschaften dieser chemischen Verbindungen heranziehen muss.

In diesem Sinne deuten wir die Quellung als den Ausdruck für die Entstehung einer im Quellmittel löslichen Verbindung im Faserninnern.

Betrachtet man unter diesem Gesichtspunkt die Quellung in Natronlauge, so ist zu fordern, dass *Na*-Cell I im Quellungsmittel leicht, *Na*-Cell II und *Na*-Cell III dagegen schwer löslich ist<sup>3)</sup>, ähnlich wie es im Falle der Kupferamminlösung für die beiden Kupferalkalicelluloseverbindungen gefolgert wurde.

Bei den Kupferalkalicellulosen wurden die Bedingungen festgelegt, unter denen 1. nur chemische Umsetzung im Faserverband erfolgt, 2. neben chemischer Umsetzung Quellung der Fasern bei gleichzeitiger Erwerbung plastisch-elastischer Eigenschaften auftritt,

<sup>1)</sup> Man vgl. z. B. K. R. ANDRESS, Z. physikal. Ch. (B) 4, 204 bis 206. 1929.

<sup>2)</sup> Man vgl. besonders noch Z. physikal. Ch. (B) 6, 14. 1929. 7, 19. 1929. 9, 165. 1930. Z. angew. Ch. 43, 477 bis 478. 1930.

<sup>3)</sup> Diese Folgerung steht z. B. in guter Übereinstimmung mit der bekannten Beobachtung, dass Cellulose A (Hess und WELTZIEN, Lieb. Ann. 435, 44, 120. 1923) in verdünnter Natronlauge leicht löslich ist, aus der sie auf Zusatz konzentrierter Lauge in Form einer schwer löslichen alkalihaltigen Verbindung ausgefällt wird. Entsprechend ist die Beobachtung zu deuten, dass Cellulose A aus verdünnter Natronlauge durch Alkohol in Form eines alkalihaltigen Niederschlags gefällt wird. Dieser Niederschlag dürfte im wesentlichen *Na*-Cell I und unter entsprechenden Bedingungen *Na*-Cell III enthalten.

und mit der Quellung zunehmende Mengen der Celluloseverbindung in Lösung gehen, 3. völlige Auflösung zu beobachten ist.

Analog liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Natronlauge auf Cellulosefasern. Man beobachtet:

1. Bei hoher Natronlaugekonzentration (über 21 %) die Bildung der *Na-Cell II*, ohne dass dabei die Fasern Kennzeichen besonderer Quellung zeigen.

2. Bei niederer Natronlaugekonzentration (unterhalb 19 %) neben der Bildung von *Na-Cell I* starke Quellung der Fasern, und zwar für Ramiefasern im Maximum bei etwa 14 bis 16 %, und Inlösengehen einer geringen Menge Cellulose.

3. Das Gebiet völliger Auflösung durch Natronlauge ist bei natürlichen Fasern nicht ohne weiteres zu beobachten. Doch nimmt die Menge gelöster Anteile mit der Desorganisierung der Fasern, z. B. durch Umfällen oder nach mechanischem Zerkleinern (z. B. „Tötmahlen“), zu. So geht z. B. die früher beschriebene Cellulose A<sup>1)</sup> schon mit 8 % iger Natronlauge vollständig in Lösung.

Offenbar handelt es sich bei der Einwirkung von Kupferamminlösungen und Natronlauge um so weitgehend analoge Vorgänge, dass man jetzt versuchen kann, sie gleichmässig zu deuten<sup>2)</sup>.

Ähnlich wie bei der Quellung und Lösung von Cellulosefasern in Kupferamminlösung<sup>3)</sup> ist für die Quellungs- und Lösungsvorgänge von Cellulose in Alkalien die Architektur der Cellulosefasern weitgehend zu berücksichtigen, die nach den Untersuchungen M. LÜDTKES<sup>4)</sup> und neuerdings auch verschiedener anderer Autoren durch ein Fremdhautsystem gekennzeichnet ist, durch das eine bisher unbekannte Zahl von Cellulosemicellen nach aussen durch Häute jeweils umschlossen ist, für die elastische und semipermeable Eigenschaften gefordert werden. Für den speziellen Fall der Natroncellulose sind die Häute durchlässig für Natriumhydroxyd und Wasser und undurchlässig für *Na-Cell I*. Unter dieser Annahme lassen sich alle im vorangehenden mitgeteilten Beobachtungen zwanglos erklären.

Die Cellulosefaser ist mit einem System osmotischer Zellen zu vergleichen, in die zunächst das Reaktionsmedium eindringt und sich

1) K. HESS und W. WELTZIEN, Lieb. Ann. 435, 44f. 1923. 2) Vgl. dazu auch K. HESS, Papierfabrikant 28, 169, 174. 1930. 3) HESS, TROGUS und UHL, Z. physikal. Ch. (A) 145, 431. 1929. J. SAKURADA, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2027. 1930.

4) M. LÜDTKE, Lieb. Ann. 466, 40. 1928. K. HESS und L. AKIM, Abhandlung im Druck.



innerhalb der Zellen mit der Cellulosesubstanz topochemisch umgesetzt. Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Löst sich die gebildete Verbindung in dem innerhalb der Hautkammer vorhandenen Reaktionsmedium leicht, so tritt bei intaktem Hautsystem nach Massgabe der Löslichkeit der Verbindung Quellung auf, die dadurch zustande kommt, dass der gelöste Anteil der löslichen Verbindung einen osmotischen Druck auf die Kammerwand ausübt, demzufolge Flüssigkeit von aussen in die Kammer solange nachdrängt, wie es die Elastizität und die Festigkeit der Häute zulässt.

2. Ist die neugebildete Celluloseverbindung im Reaktionsmedium unlöslich oder schwer löslich, so beobachtet man die Quellungserscheinungen nicht.

Der erste Fall liegt bei *Na*-Cell I, der zweite Fall bei *Na*-Cell II vor.

Es ergibt sich daraus die Behauptung, dass das Optimum der Quellung der Faser beim Optimum der Löslichkeit der Celluloseverbindung liegt.

Diese Vorstellung gibt ferner eine befriedigende Erklärung für die Beobachtung, dass die Umsetzung und die Quellung von Cellulosefasern weitgehend durch Spannen der Fasern beeinflusst wird (vgl. S. 395 und 396). Man kann bei der Umsetzung im Faserverband die einzelne Hautkammer der Fasern im gespannten und ungespannten Zustand mit zwei osmotischen Zellen vergleichen, die in Berührung mit der gleichen Aussenflüssigkeit stehen und auf deren Inhalt verschieden grosse äussere Drucke ausgeübt werden. Die Änderungen der Konzentrationen an gelöster Celluloseverbindung in den Zellen werden sich solange vollziehen, bis sich das Gleichgewicht zwischen osmotischem Druck und äusserem Druck eingestellt hat, so dass in der Zelle des höheren Aussendruckes eine höhere Konzentration an Celluloseverbindung herrscht als in der Zelle niederen Druckes. Spielt sich innerhalb der osmotischen Zellen eine Reaktion ab, die wie das aufgefundene Beispiel der Alkalicellulosebildung stark konzentrationsabhängig ist, so ist leicht verständlich, wenn die Bildung einer Verbindung im Faserverband von der Spannung des Systems abhängt.

Zum Schluss heben wir hervor, dass die drei Alkaliverbindungen für das Verständnis des Mechanismus der Cellulosereaktionen wichtig sind, die unter Vermittlung von Alkalicellulose vor sich gehen. Zu diesen Reaktionen gehören die Veresterung der Cellulose mit Säurechlorid, ihre Alkylierung mit Alkylsulfaten bzw. Alkylhalogeniden und ihre Umwandlung in Xanthogenate. Die Feststellung, dass es minde-

stens drei charakteristische Natroncellulosen gibt, die innerhalb verhältnismässig enger Grenzen der Versuchsbedingungen ineinander übergehen können und die als Zwischenstufen bei diesen Reaktionen in Betracht kommen. lässt erwarten, dass die in Frage stehenden Reaktionen sehr vielgestaltig sind.

Die Eindeutigkeit des Reaktionsverlaufs und die Einheitlichkeit des Reaktionsprodukts dürfte nur dann gesichert sein, wenn man diesen Verhältnissen dadurch Rechnung trägt, dass man die Reaktionsbedingungen sehr genau konstant hält. Infolge der charakteristischen Röntgenbilder ist es jetzt möglich, den Verlauf dieser Reaktionen schärfer zu kontrollieren und die Reaktionsprodukte besser zu charakterisieren als es bisher möglich war.

So zeigte sich z. B., dass die in der üblichen Weise hergestellten und nach TH. LIESER<sup>1)</sup> gereinigten Xanthogenate alle nur das Röntgen-diagramm der Na-Cell III zeigen. Dadurch ist bewiesen, dass diese Präparate wesentliche Anteile von Natroncellulose enthalten, und dass es nicht zulässig ist, aus der analytisch ermittelten Zusammensetzung stöchiometrische Verhältnisse abzuleiten. Diese Feststellung führt zu der Auffassung, dass der Xanthogenisierungsprozess eine topochemische Reaktion zwischen einer oder mehrerer der Natroncellulosen und Schwefelkohlenstoff ist, die unter den technischen Bedingungen abgebrochen wird, bevor noch das Natroncellulosemicell vollständig durchreagiert hat. Dadurch wird verständlich, dass bei der technischen Xanthogenierung wesentlich weniger Schwefelkohlenstoff notwendig ist, als man nach den bisherigen Auffassungen von der stöchiometrischen Zusammensetzung des Cellulosexanthogenats annehmen sollte. Bei der von TH. LIESER vorgeschlagenen „Reinigung“ des Rohxanthogenats mit Methanol wird ausserdem die in den Rohpräparaten vorhandene Na-Cell I in Na-Cell III übergeführt.

Versucht man, für das Reaktionsprodukt zwischen Schwefelkohlenstoff und Alkalicellulose eine stöchiometrische Beziehung festzulegen, so kommt selbstverständlich für derartige Bemühungen nur der Teil der ursprünglichen Alkalicellulosefaser in Betracht, der tatsächlich mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion getreten ist. In diesem Sinne ist trotz der zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre die wahre Zusammensetzung des Cellulosexanthogenats noch nicht bekannt.

<sup>1)</sup> TH. LIESER, Lieb. Ann. 464, 43. 1928. 470, 104. 1929. 483, 132. 1930. Cellulosechemie 10, 21. 1929.

### Zusammenfassung.

Die Einwirkung der Natronlauge auf Cellulosefasern führt in Abhängigkeit von der Natriumhydroxydkonzentration zu zwei charakteristischen Verbindungen, von denen die eine (*Na-Cell I*) für die Quellungserscheinungen verantwortlich zu machen ist. Die Quellung der Fasern ist darauf zurückzuführen, dass diese Verbindung im Reaktionsmedium löslich ist, aber infolge eines innerhalb der Fasern angeordneten elastischen und semipermeablen Hautsystems nicht in Lösung gehen kann. Ähnlich lässt sich auch für die Quellung der Cellulosefasern in Kalilauge und Lithionlauge die Bildung charakteristischer chemischer Verbindungen auf röntgenographischem Wege nachweisen.

---

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Bereitstellung weiterer Mittel, die auch diese Untersuchung ermöglicht hat.

## Über den Raman-Effekt in Salzlösungen. II.

Von

H. Braune und G. Engelbrecht.<sup>1</sup>

(Eingegangen am 19. 12. 30.)

Es werden Beobachtungen über den RAMAN-Effekt in Lösungen von  $HgJ_2$ ,  $Hg(CN)_2$ ,  $K_2HgCl_4$ ,  $K_2HgBr_4$ ,  $K_2HgI_4$ ,  $KAgJ_2$ ,  $KCdCl_3$ ,  $K_2CdJ_4$ ,  $CdJ_2$ ,  $K_2Hg(CN)_4$ ,  $KAg(CN)_2$  und  $K_3Cu(CN)_4$  beschrieben.  $HgJ_2$  gibt wie  $HgCl_2$  und  $HgBr_2$  eine Frequenz, die der optisch inaktiven Schwingung des geradlinigen Moleküls zugeschrieben wird. Die komplexen Quecksilberhalogenide zeigen ein RAMAN-Spektrum, welches dem der Halogenide sehr ähnlich ist. Es tritt eine Linie mit etwas kleinerer Frequenz auf. Sie wird als optisch inaktive Schwingung der Halogenatome gegen das  $Hg$ -Atom aufgefasst.  $KCdCl_3$  gibt wie  $CdCl_2$  keinen RAMAN-Effekt.  $KCdJ_4$  zeigt eine starke RAMAN-Frequenz, die gleiche Frequenz tritt infolge der Selbstkomplexbildung schwach auch in  $CdJ_2$ -Lösungen auf.  $KAg(CN)_2$  gibt eine RAMAN-Linie, die der Schwingung der  $CN$  gegen das Zentralatom entsprechen dürfte, die anderen komplexen Cyanide zeigen keine solche Frequenz. Die Frequenz der inneren Schwingung des  $CN$  zeigt eine Abstufung in der Reihenfolge Nitril,  $Hg(CN)_2$ ,  $K_2Hg(CN)_4$ ,  $KAg(CN)_2$ ,  $K_3Cu(CN)_4$ ,  $KCN$ .

Vor kurzem haben wir einige Beobachtungen über den RAMAN-Effekt an Lösungen von  $HgCl_2$  und  $HgBr_2$  beschrieben<sup>1</sup>). In wässrigen Lösungen konnte für Quecksilberchlorid eine RAMAN-Frequenz von  $\Delta\nu = 320$  gefunden werden, die wir dem Molekül  $HgCl_2$  zuschrieben. Entsprechende Beobachtungen wurden gleichzeitig auch von L. A. WOODWARD<sup>2</sup>) mitgeteilt. Der RAMAN-Effekt von  $HgBr_2$ , das in Wasser schwer löslich ist, war von uns in Essigesterlösung untersucht worden und hatte eine Linie mit der Frequenz  $\Delta\nu = 205\text{ cm}^{-1}$  ergeben. Dass die Art des Lösungsmittels nur von untergeordnetem Einfluss auf die Frequenz ist, hatte sich durch Untersuchung von  $HgCl_2$  in Essigesterlösung gezeigt, welches hier  $\Delta\nu = 331$  ergeben hatte, mit sehr kleiner (aber doch wohl sicher festgestellter) Abweichung gegen den oben angegebenen Wert in wässriger Lösung. Wir haben inzwischen noch eine Reihe von Versuchen an  $HgJ_2$  und  $Hg(CN)_2$  sowie an einigen Komplexsalzen, namentlich des Quecksilbers, ausgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll.

<sup>1</sup>) BRAUNE und ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) 10, 1. 1930.  
WARD, Physikal. Z. 31, 793. 1930.

<sup>2</sup>) WOOD-

*HgJ<sub>2</sub>*

Da das Salz in Wasser sowie in Essigester zu schwer löslich ist, wurde hier die Untersuchung in absolut alkoholischer Lösung vorgenommen. Zum Anschluss an die früheren Beobachtungen wurde zunächst *HgBr<sub>2</sub>* in alkoholischer Lösung untersucht. Wir fanden als  $\Delta\nu$  der Molekülschwingung für drei ausgemessene Linien 204, 205 und 207  $\text{cm}^{-1}$  in bester Übereinstimmung mit den oben für Essigesterlösung angeführten Werten. Quecksilberjodid ist in kaltem Alkohol nicht gut löslich. Es wurde deshalb bei einer Temperatur von 50° bis 55° C gearbeitet. Das Salz wurde bei dieser Temperatur bis zur Sättigung gelöst, durch ein analytisches Filter filtriert und die Lösung in das Beobachtungsrohr eingefüllt. Die Konzentration wurde nach den Versuchen bestimmt und betrug 4.1 Gewichtsproz. Trotz dieser geringen Konzentration trat das RAMAN-Spektrum des Salzes mit grosser Deutlichkeit auf. Die Expositionsdauern schwankten von 5 bis 60 Minuten. Es wurden drei Linien, entsprechend einer RAMAN-Frequenz gefunden. Die Daten zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$		
22943	22796	147	st.	sehr stark
22943	23102	152	ast.	stark
24711	24559	152	st.	mässig stark
				(wegen Absorption)

Mittel: 150

In unserer vorigen Mitteilung hatten wir die beobachtete RAMAN-Frequenz der optisch inaktiven symmetrischen Schwingung der Halogenatome gegen das Quecksilberatom in dem als linear aufgefassten Molekül zugeordnet; daraus folgte die Möglichkeit aus der Frequenz eines der drei Halogenide die der beiden anderen zu berechnen; die elastische Kraft wurde hierbei als proportional der zur Dissoziation in dem *Hg*-Atom und zwei Halogenatome nötigen Energie eingesetzt. Es ist also:

$$\frac{\nu_{\text{HgCl}_2}}{\nu_{\text{HgBr}_2}} = \sqrt{\frac{W_{\text{Diss HgCl}_2} \cdot \text{Atgew. Br}}{W_{\text{Diss HgBr}_2} \cdot \text{Atgew. Cl}}}$$

Die Dissoziationswärmen wurden für *HgCl<sub>2</sub>*, *HgBr<sub>2</sub>* und *HgJ<sub>2</sub>* zu 104, 89 und 68.3 kcal angenommen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese beziehen sich auf das gasförmige System. Erfahrungsgemäss bestehen zwischen den RAMAN-Frequenzen im flüssigen und im Damp fzustand nur geringe Unterschiede.



Die Zahlen in der letzten Spalte der Tabelle 2 sind in dieser Weise aus dem  $\Delta\nu$  des  $HgCl_2$  berechnet. Für  $HgCl_2$  ist der in Essigesterlösung gefundene Wert eingesetzt, da sich gezeigt hatte, dass zwischen Essigester- und Alkohollösung bei  $HgBr_2$  kein die Versuchsfehler überschreitender Unterschied auftrat.

Die gute Übereinstimmung spricht für das Zutreffen der gemachten Annahmen.

Tabelle 2.

	gefunden	berechnet
$HgCl_2$ . . .	331	(331)
$HgBr_2$ . . .	205	205
$HgJ_2$ . . . .	150	142

 $Hg(CN)_2$ .

Unsere Aufnahmen wurden an bei Zimmertemperatur gesättigten Lösungen von Quecksilbercyanid in Wasser ausgeführt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 3.

Tabelle 3.

Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$		
22943	20749	2194	st.	stark
22943	22682	261	st.	mässig stark
24711	22522	2189	st.	stark
24711	24455	257	st.	schwach
24711	24973	262	ast.	„
24711	26897	2186	ast.	sehrschwach
27361	25163	2198	st.	stark
27395	25197	2198	st.	„

Quecksilbercyanid ist bereits von PETRIKALN und HOCHBERG in Methylalkohol<sup>1)</sup> und von L. A. WOODWARD in Wasser<sup>2)</sup> untersucht. Unsere eigenen Aufnahmen ergaben die innere  $CN$ -Frequenz in Übereinstimmung mit WOODWARD zu  $2195\text{ cm}^{-1}$ , während PETRIKALN und HOCHBERG den etwas höheren Wert von  $2204\text{ cm}^{-1}$  angeben; die kleine Differenz kommt offenbar auf Rechnung des Lösungsmiteleinflusses. Unsere Erfahrungen bezüglich der Intensität der von der inneren  $CN$ -Schwingung herrührenden Schwingung decken sich nicht mit den Angaben von WOODWARD, der den Effekt als schwach bezeichnet. Unsere Belichtungszeiten bewegten sich in den Grenzen von 10 Minuten

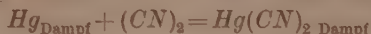
<sup>1)</sup> PETRIKALN und HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) 8, 440. 1930.    <sup>2)</sup> WOODWARD, loc. cit.

bis 18 Stunden. Die STOKESsche Linie der inneren Cyanfrequenz zu 24711 war bei einer Exposition von 20 Minuten bereits mit aller Deutlichkeit zu sehen.

Unsere Aufnahmen zeigen nun ausser den erwähnten noch drei Linien, die mit wesentlich geringerer Intensität auftraten und offenbar deshalb bisher unbemerkt blieben. Es handelt sich um eine Schwingung mit  $\Delta\nu = 260$ , die wir in Analogie mit den Quecksilberhalogeniden der symmetrischen Schwingung der Cyangruppen gegen das Quecksilberatom zuordnen. Wenn diese Zuordnung richtig ist, so lässt sich ein Schluss auf die Dissoziationswärme des  $Hg(CN)_2$  ziehen, entsprechend der bei den Quecksilberhalogeniden besprochenen Rechnungsweise. Es folgt durch Vergleich mit  $HgCl_2$  für die Reaktion



eine Wärmetönung von 104 kcal. Unter Zuhilfenahme der Gleichung



lässt sich die Dissoziationswärme von  $(CN)_2$  berechnen. Leider ist die Verdampfungswärme des  $Hg(CN)_2$  wegen der grossen Zersetzlichkeit des Salzes nicht bekannt. Wenn man sie in Analogie zu den Quecksilberhalogeniden zu ungefähr 20 kcal schätzt, so ergibt sich für die Bildungswärme von  $Hg(CN)_2$ -Dampf aus  $Hg$ -Dampf und  $(CN)_2$  aus der Wärmetönung der Reaktion



ein Wert von 6 kcal. Damit folgt für die Reaktion  $2CN = (CN)_2$  eine Wärmetönung von 98 kcal, die durchaus in der zu erwartenden Grössenordnung liegt<sup>1)</sup>; darin scheint uns eine Stütze für die Deutung der gefundenen Linien zu liegen.

Merkwürdig ist das Auftreten der Linie von der Frequenz  $26897\text{ cm}^{-1}$ . Diese Linie besitzt sehr geringe Intensität und trat nur auf Aufnahmen von 18 Stunden Belichtungszeit auf. Sie lässt sich nur als Anti-STOKESsche Linie zu 24711 (mit einer RAMAN-Frequenz von 2186 in guter Übereinstimmung mit den anderen der inneren Cyanfrequenz entsprechenden Linien) deuten. Freilich erscheint ihre Intensität für diese Zuordnung doch reichlich gross. Einer Frequenz von  $2186\text{ cm}^{-1}$  entspricht bei Zimmertemperatur ein BOLTZMANN-Faktor von  $10^{-4}$ , während die Intensität der Linie nach der Belichtungsdauer, die für ihr Erscheinen notwendig war, im Vergleich

<sup>1)</sup> Aus der Bildungswärme des  $(CN)_2$  und der aus optischen Daten bekannten Bindungsenergie im  $CN$  folgt der Wert 72 kcal (vgl. H. v. HARTL und M. POLANYI, Z. physikal. Ch. (B) 11, 97, 1930).

zu der für die zugehörige STOKESSche Linie nötigen Zeit (15 Minuten) auf etwa das  $10^{-2}$ fache der STOKESSchen Linie sich schätzen lässt.

**$K_2HgCl_4$ ,  $K_2HgBr_4$ ,  $K_2HgJ_4$ ,  $KCdCl_2$ ,  $KAgJ_2$ .**

Im Anschluss an die Versuche mit Quecksilberhalogeniden untersuchten wir auch die Komplexverbindungen mit den entsprechenden Alkalihalogeniden. Quecksilberhalogenid und Alkalihalogenid wurden im gewünschten Verhältnis gelöst. Im Falle des Chlorids wurde die Zusammensetzung der Lösung in weiten Grenzen variiert. Die Lösungen enthielten:

1.	9.6 g $HgCl_2$ in 100 g Lösung,	0.43 Mol $KCl$ auf 1 Mol $HgCl_2$
2.	9.6 g $HgCl_2$ „ 100 g „	0.86 „ $KCl$ „ 1 „ $HgCl_2$
3.	9.6 g $HgCl_2$ „ 100 g „	1.29 „ $KCl$ „ 1 „ $HgCl_2$
4.	24.2 g $HgCl_2$ „ 100 g „	2.36 „ $KCl$ „ 1 „ $HgCl_2$
5.	8.1 g $HgCl_2$ „ 100 g „	8.6 „ $KCl$ „ 1 „ $HgCl_2$

Im RAMAN-Spektrum der Lösung 1 war dicht neben der kräftig auftretenden  $HgCl_2$ -Linie eine neue schwache Linie entsprechend einer kleineren Frequenz zu beobachten. Bei Vergrößerung des relativen Verhältnisses von  $KCl$  zu  $HgCl_2$  wurde diese neue Linie auf Kosten der  $HgCl_2$ -Linie stärker. Bei Lösung 4, die einen geringen Überschuss an  $KCl$  über die Formel  $K_2HgCl_4$  enthielt, trat nur die neue Linie auf, ebenso bei grossem Überschuss an  $KCl$  (Lösung 5). Hierdurch ist bewiesen, dass kein anderer Komplex ausser  $HgCl_4^{2-}$  zum RAMAN-Spektrum beiträgt. Ein Versuch, bei dem  $KCl$  durch  $HCl$  ersetzt war, gab übrigens wie erwartet, ein ganz gleiches Resultat. Ähnliche

Tabelle 4.

	Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$		
$K_2HgCl_4$ .	22943	22678	265	st.	stark
	22943	23209	266	ast.	schwach
	24711	24443	268	st.	stark
	24711	24987	267	ast.	schwach
$K_2HgBr_4$ .	22943	22777	166	st.	stark
	22943	23112	169	ast.	schwach
	24711	—	—	st. <sup>1)</sup>	
	24711	24875	164	ast.	schwach
$K_2HgJ_4$ . . .	22943	22817	126	st.	schwach
					(wegen Absorption)

<sup>1)</sup> Wird verdeckt durch die  $Hg$ -Linie 24522.

Ergebnisse lieferten auch die Versuche mit  $K_2HgBr_4$  und  $K_2HgJ_4$ . Nach den Erfahrungen an  $K_2HgCl_4$  wurde hier darauf verzichtet, die Konzentration zu variieren. Die untersuchten Lösungen enthielten 23.3 g  $K_2HgBr_4$  bzw. 13.9 g  $K_2HgJ_4$  in 100 g Lösung neben überschüssigem Kaliumhalogenid. Die gefundenen Linien sind in Tabelle 4 zusammengestellt.

Die Aufnahmen mit  $K_2HgJ_4$  waren dadurch erschwert, dass die Lösung stark gelb gefärbt ist und bei grösseren Konzentrationen der in Frage kommende Teil des Spektrums praktisch quantitativ absorbiert wird. Mit der oben angegebenen Konzentration gelang es jedoch noch, auf der langwelligen Seite von 22943 genügend durchbelichtete Platten zu erhalten.

Der übereinstimmende Befund in allen drei Fällen ist der, dass das RAMAN-Spektrum des Quecksilberhalogenids sich durch die Anlagerung von zwei Halogenionen überraschend wenig ändert. Auch in dem Komplexion tritt nur eine einzige RAMAN-Frequenz auf, deren Schwingungszahl nur wenig kleiner ist als im entsprechenden Quecksilberhalogenid (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

$X$	$HgX_2$	$HgX_4''$	$\frac{\nu_{HgX_4''}}{\nu_{HgX_2}}$
$Cl$ . . . .	320	266	0.83
$Br$ . . . .	205	166	0.81
$J$ . . . . .	153	126	0.82

Es bleibt zu erklären, weshalb das RAMAN-Spektrum des Komplexes  $HgX_4''$  so ausserordentlich ähnlich dem des  $HgX_2$  ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach dürfte der Komplex eine tetraedrische Struktur besitzen. Von vornherein sind vier verschiedene Fundamentalschwingungen zu erwarten, und zwar zwei optisch inaktive und zwei optisch aktive. In einigen analogen Fällen konnten tatsächlich alle vier Schwingungen beobachtet werden, z. B. bei  $SO_4''$ . C. RAMASWAMY<sup>1)</sup> und CL. SCHÄFER<sup>2)</sup> weisen darauf hin, dass von den vier beobachteten RAMAN-Frequenzen des  $SO_4''$  ( $\Delta\nu=452, 618, 983, 1120$ ) die erste und dritte im Ultrarotspektrum nicht auftreten, also optisch inaktiv sind. Im RAMAN-Spektrum ist dagegen die dritte von be-

<sup>1)</sup> C. RAMASWAMY, Indian J. Phys. 5, 202. 1930.    <sup>2)</sup> CL. SCHÄFER und MATOSSI, Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 20, Heft 6, S. 40.

sonders hoher Intensität, während die erste die nächststärkste Intensität besitzt. Daraus folgt, dass, ähnlich wie bei den dreiatomigen Molekülen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ , auch bei den Komplexen  $\text{MX}_4''$  die inaktiven Schwingungen im RAMAN-Spektrum vorherrschen. Aus dem Versuchsmaterial von HISAMITU NISI<sup>1)</sup>, der eine Reihe von Ionen des Typus  $\text{MX}_4''$  untersucht hat, ist zu erkennen, dass in allen Fällen eine Linie von besonderer Stärke ist, in manchen Fällen tritt überhaupt nur eine einzige Frequenz auf. Wir schliessen, dass die eine Frequenz, die in unserem Falle beobachtet wird, eine inaktive Frequenz ist. Aus der grossen Ähnlichkeit der Schwingungszahl mit dem entsprechenden Quecksilberhalogenid folgt weiter, dass es sich um die Frequenz handeln dürfte, bei der die Halogenatome in gleicher Phase radial gegen das Zentralatom schwingen<sup>2)</sup>. Die geringere Frequenz gegenüber den Halogeniden erklärt sich dann, da die schwingenden Massen die gleichen sind, leicht dadurch, dass die bindenden Kräfte im Falle des Komplexes etwas kleiner sind, wie ja von vornherein zu erwarten. Auffallend ist die innerhalb der Versuchsfehler liegende Konstanz des Ver-

hältnisses  $\frac{\nu_{\text{HgX}_4''}}{\nu_{\text{HgX}_2}} = \text{etwa } 0.82$  (vgl. Spalte 4 der Tabelle 5). Setzt man wieder die elastische Kraft proportional der Bindungsenergie, so würde zu schliessen sein, dass die X-Atome im Komplex mit ungefähr dem 0.66fachen der Energie im Halogenid gebunden sind.

In unserer vorigen Mitteilung hatten wir darauf hingewiesen, dass  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{CdJ}_2$  in wässriger Lösung keine Spur eines RAMAN-Effekts zeigten, obwohl selbst unter Berücksichtigung der neueren Theorie der starken Elektrolyte die Existenz von Molekülen in diesen Fällen ausser Zweifel stehen dürfte<sup>3)</sup>. Dieser Unterschied im Verhalten gegen-

<sup>1)</sup> HISAMITU NISI, Japan. J. Physics 5, 119. 1930. <sup>2)</sup> S. BHAGAVATAM (Indian J. Phys. 5, 119. 1930) vertritt die Ansicht, dass die stärkste Frequenz bei Verbindungen vom Typus  $\text{MX}_4$  einer Oszillation des Zentralatoms relativ zum Tetraeder entspreche. Da diese Schwingung optisch aktiv sein würde, müssen seine Schlüsse fehlerhaft sein. Vgl. hierzu auch CL. SCHÄFER und MATOSI (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie 20, Heft 6, S. 40).

<sup>3)</sup> V. STERLING und E. R. LAIRD haben kürzlich (Physic. Rev. 36, 148. 1930) festgestellt, dass selbst in konzentrierten Lösungen von  $\text{NaNO}_3$  nur die Linien des  $\text{NO}_3$ -Ions zu beobachten sind, „although from conductivity measurements the partial dissociation theory would have said that nearly two-thirds of the salt was nondissociated in the saturated solution“, d. h. die Verfasser schliessen aus dem Nichtauftreten von Moleküllinien in konzentrierten Natriumnitratlösungen auf Nichtexistenz von  $\text{NaNO}_3$ -Molekülen. Offensichtlich ist nach obigem Befund ein solcher Schluss keineswegs zwingend.



über  $HgCl_2$  wurde in Parallele gesetzt zu dem ausgesprochenen Sprung in den Dissoziationsverhältnissen zwischen  $HgCl_2$ - und  $Cd$ -Halogeniden. KRISHNAMURTI<sup>1)</sup> hat etwa gleichzeitig an einem grösseren durch Beobachtungen an festen Salzen gewonnenen Material gezeigt, dass ganz allgemein der RAMAN-Effekt bei ausgesprochen heteropolaren Verbindungen nicht auftritt und um so intensiver wird, je mehr die Bindung vom heteropolaren Typus abweicht. Wir haben inzwischen als Erweiterung unserer Versuche noch einige Aufnahmen von Kaliumcadmiumchlorid  $KCdCl_3$  in hochkonzentrierter wässriger Lösung (11 g  $CdCl_2$ , 14 g  $KCl$  auf 100 g Lösung) ausgeführt. Auch in diesem Falle konnte ein Effekt nicht beobachtet werden. Ebenso wurde auch bei dem komplexen  $KAgJ_2$  (Konzentration der Lösung 42.7 g  $KJ$  und 14.6 g  $AgJ$  in 100 g Lösung) keine Andeutung eines Effekts gefunden. Dagegen ergab eine Lösung von  $CdJ_2$  bei Gegenwart von viel  $KJ$  einen ausserordentlich starken RAMAN-Effekt. Solche Lösungen scheinen nach BOURION und ROUYER<sup>2)</sup> im wesentlichen  $CdJ_4^{2-}$ -Ionen zu enthalten. Die untersuchte Lösung enthielt 20 g  $CdJ_2$  und 40 g  $KJ$  auf 100 g Lösung. Die gefundenen Linien sind:

Tabelle 6.

Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$		
22943	22824	119	st.	stark
24522	24407	115	st.	schwach
24711	24587	124	st.	sehr stark
24711	24826	115	ast.	stark

Mittel: 118

Der Effekt war in diesem Falle so stark, dass die kräftigste Linie (24587) bereits bei einer Exposition von 5 Minuten mit aller Deutlichkeit auftrat. Die ausgemessenen Aufnahmen waren  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde exponiert. Da in Lösungen von  $CdJ_2$  eine erhebliche Selbstkomplexbildung anzunehmen ist, wurden noch einige Aufnahmen an reiner konzentrierter  $CdJ_2$  gemacht und nun auch in diesen Lösungen Linien der Frequenz 118 gefunden; die Linien waren jedoch von sehr geringer Intensität und stark verwaschen. Aus der Gleichheit der Frequenz folgt, dass die in den reinen  $CdJ_2$ -Lösungen beobachteten Linien nicht dem Molekül  $CdJ_2$ , sondern komplexen Anionen zuzuschreiben sind.

<sup>1)</sup> KRISHNAMURTI, Ind. J. Phys. 5, 122, 1930.  
C. r. 176, 1708, 1923.

<sup>2)</sup> BOURION und ROUYER.

$KHg(CN)_4$ ,  $KAg(CN)_3$ ,  $K_3Cu(CN)_4$ .

Es wurden schliesslich noch einige komplexe Cyanide untersucht in der Absicht, die Abhängigkeit der inneren Cyanfrequenz von der Bindung zu studieren.  $K_2Hg(CN)_4$  wurde hergestellt durch Auflösen von  $Hg(CN)_2$  und  $KCN$  im berechneten Verhältnis in Wasser (Konzentration 47 g  $K_2Hg(CN)_4$  in 100 g Lösung). Da eine solche Lösung zunächst ein starkes Kontinuum zeigte, wurde mit Knochenkohle behandelt und dann das Salz durch zweimaliges Umkristallisieren weiter gereinigt.  $KAg(CN)_2$  wurde hergestellt durch Lösen von  $AgCN$  in  $KCN$ -Lösung bis zur Sättigung; weitere Verarbeitung wie bei  $K_2Hg(CN)_4$ . Konzentration der Lösung 30 g  $KAg(CN)_2$  in 100 g Lösung. Zur Herstellung einer komplexen Kaliumcuprocyanidlösung wurde  $CuCN$  in überschüssigem  $KCN$  gelöst, und da das Salz sich in reinem Wasser zersetzt, aus  $KCN$ -haltigem Wasser zweimal umkristallisiert. Die zu den Aufnahmen verwendete Lösung enthielt laut

Tabelle 7.

	Erregerlinie	RAMAN-Linie	$\Delta\nu$		
$K_2Hg(CN)_4$	22943	20796	2147	st.	stark
	24522	22375	2147	st.	schwach
	24711	22562	2149	st.	stark
	27296	25146	2150	st.	"
	27361	25216	2145	st.	"
$KAg(CN)_2$	27395	25248	2147	st.	"
	22943	20807	2136	st.	stark
	22943	22704	239	st.	mässig stark
	24522	22385	2137	st.	schwach
	24711	22574	2137	st.	stark
	24711	24949	238	ast.	sehr schwach
	27296	25155	2141	st.	stark
	27361	25220	2141	st.	"
$K_3Cu(CN)_4$	27395	25253	2142	st.	"
	22943	20851	2092	st.	stark
	22943	20869	2074	st.	"
	24711	22618	2093	st.	"
	24711	22635	2076	st.	"
	27296	25202	2094	st.	"
	27296	25221	2075	st.	"
	27361	25262	2099	st.	"
	27361	25281	2080	st.	"
	27395	25299	2096	st.	"
	27395	25320	2075	st.	"

Analyse 3.6 g  $Cu(CN)$  und 9.6 g  $KCN$  in 100 g Lösung, d. h. erheblich mehr  $KCN$  als der Verbindung  $K_3Cu(CN)_4$  entspricht. Nach KUN-SCHERT<sup>1)</sup> sind in solchen Lösungen überwiegend  $Cu(CN)_4^-$ -Ionen enthalten. Die Ergebnisse der Aufnahmen zeigt Tabelle 7.

Bei allen drei komplexen Cyaniden tritt die innere Cyanschwingung kräftig auf. In der Lösung des komplexen Kupfercyanids, die erhebliche Mengen freies  $KCN$  enthielt, erscheint auch die Frequenz des  $CN$ -Ions (2076 gegenüber dem Normalwert 2080), vielleicht ein wenig verschoben infolge der grossen Gesamtkonzentration<sup>2)</sup>. Die Frequenz der inneren Cyanschwingung der Komplexionen zeigt recht erhebliche Unterschiede. In Tabelle 8 sind zum Vergleich die Werte von Acetonitril und Benzonitril sowie  $KCN$  mit aufgeführt. Die Werte für die

Tabelle 8.

$CH_3CN$ . . .	2246
$C_6H_5CN$ . . .	2227
$Hg(CN)_2$ . . .	2195
$K_2Hg(CN)_4$ . .	2150
$KAg(CN)_2$ . .	2139
$K_3Cu(CN)_4$ . .	2095
$KCN$ . . . . .	2082

beiden Nitrile sind einer Arbeit von DADIEU und KOHLRAUSCH<sup>3)</sup> entnommen, der Wert für  $KCN$  entstammt eigenen Aufnahmen und ist praktisch identisch mit Ergebnissen anderer Autoren. Von den Komplexsalzen ist  $KAg(CN)_2$  bereits von PETRIKALN und HOCHBERG<sup>4)</sup> und N. N. PAL und P. N. SENGUPTA<sup>5)</sup> untersucht. Die genannten Autoren haben die in Tabelle 7 aufgeführte Frequenz von  $\Delta\nu=239$  nicht gefunden, vermutlich infolge des schwer ganz zu beseitigenden Kontinuums. Dagegen geben PAL und SENGUPTA eine Frequenz von 855 an (entsprechend in  $KCN$  eine solche von 835), von der wir auf unseren Platten keine Andeutung finden. Für die innere Cyanfrequenz geben PETRIKALN und HOCHBERG  $\Delta\nu=2124$ , PAL und SENGUPTA 2109. Unser Wert von 2139 liegt ein wenig höher als der von PETRIKALN und HOCHBERG, der Unterschied gegen PAL und SENGUPTA liegt erheblich über der Grenze der normalen Versuchsfehler.

<sup>1)</sup> Z. anorg. Ch. **41**, 359. 1904.

<sup>2)</sup> GERLACH, Ann. Physik (5) **5**, 196. 1930.

<sup>3)</sup> DADIEU und KOHLRAUSCH, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 1657. 1930. <sup>4)</sup> PETRIKALN und HOCHBERG, Z. physikal. Ch. (B) **8**, 440. 1930.

<sup>5)</sup> N. N. PAL und

P. N. SENGUPTA, Indian J. Phys. **5**, 29. 1930.

Schon DADIEU und KOHLRAUSCH machten darauf aufmerksam, dass die Frequenz der Cyanschwingung von der Bindungsart abhängt, im Cyanion ist sie um 164 Einheiten geringer als im Acetonitril. Das Quecksilbercyanid steht, worauf WOODWARD<sup>1)</sup> hingewiesen hat, den organischen Nitrilen nahe. In den drei untersuchten komplexen Cyaniden nähert sich die Frequenz in der Reihenfolge *Hg*, *Ag*, *Cu* dem Wert des Cyanions, woraus zu folgern ist, dass die Bindung in der angegebenen Reihenfolge mehr und mehr dem heteropolaren Typus zustrebt.

Beim komplexen Quecksilbercyanid und Kupfercyanid wurde keine Andeutung einer RAMAN-Frequenz gefunden, die der Schwingung der *CN*-Gruppen gegen das Zentralatom entspricht. Von dieser Schwingung rührt vermutlich die Frequenz 239 her, die bei  $KAg(CN)_2$  beobachtet wurde.

Eigenartig erscheint das Fehlen einer äusseren RAMAN-Frequenz im  $K_2Hg(CN)_4$ , während das  $Hg(CN)_2$  und die komplexen und die einfachen Halogenide des zweiwertigen Quecksilbers gut beobachtbare Molekülfrequenzen zeigen. Die Silberverbindungen verhalten sich umgekehrt,  $KAgJ_2$  zeigt keinen Effekt, auch  $AgCl$  (im festen Zustand) zeigt nach KRISHNAMURTI<sup>2)</sup> kein RAMAN-Spektrum, während das komplexe Kaliumsilbercyanid eine deutliche Molekülfrequenz ergab.

<sup>1)</sup> WOODWARD, loc. cit.

<sup>2)</sup> KRISHNAMURTI, loc. cit.

# Über den Einfluss fremder Gase bei Gaszerfallsreaktionen.

Von

N. Nagasako.

(Eingegangen am 13. 12. 30.)

Die Theorie der monomolekularen Reaktionen wird ausgedehnt auf den Fall der Anwesenheit von Fremdgasen. Die Prüfung erfolgt an neuen und älteren Daten über den thermischen Zerfall von Stickoxydul und Methyläther.

Die Theorie der monomolekularen Reaktionen reiner Gase geht aus von der Tatsache, dass im quasistationären Zustand die Zahl der sekundlich durch Zusammenstösse aktivierten Moleküle  $Ac^2$  ebenso gross ist, wie die Summe der spontan zerfallenden aktiven Moleküle  $\frac{c'}{\tau}$  und der durch Zusammenstösse desaktivierten Moleküle  $Dcc'$ . Daher gilt:

$$Ac^2 = \frac{c'}{\tau} + Dcc'^1).$$

Wenn aber fremde Gase dem zerfallenden Gas beigemischt sind, so müssen auch Aktivierungs- und Desaktivierungsstösse der Fremdmolekeln berücksichtigt werden. Also:

$$Ac^2 + A_1c_1c + \dots + A_nc_nc = \frac{c^2}{\tau} + Dcc' + D_1c_1c' + \dots + D_nc_nc',$$

wobei die Indices 1, . . . n sich auf die verschiedenen Fremdgase beziehen.

Die monomolekulare Konstante, definiert durch  $-\frac{dc}{dt} = Kc$  ergibt sich zu:

$$K_{(c, c_1, \dots, c_n)} = \frac{1}{c} \cdot \frac{c'}{\tau} = \frac{Ac + A_1c_1 + \dots + A_nc_n}{1 + \tau Dc + \tau D_1c_1 + \dots + \tau D_nc_n}.$$

Im Hochdruckgebiet, in welchem man die sekundliche Zersetzungszahl der aktiven Moleküle relativ zur Aktivierungs- und Desaktivierungszahl vernachlässigen kann, stellt sich eine thermische Energieverteilung ein, die unabhängig von der Anwesenheit von Fremdgasen ist. Es muss also sowohl die Beziehung

$$Ac^2 = Dc \cdot c'$$

<sup>1)</sup> STERN und VOLMER, Physikal. Z. 20, 187. 1919. VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) 9, 141. 1930.



gelten, wie

$$Ac^2 + A_1c_1c + \dots + A_n c_n c = Dcc' + D_1c_1c' + \dots + D_n c_n c'$$

und ferner

$$\frac{A}{D} = \frac{A_1}{D_1} = \dots = \frac{A_n}{D_n}$$

Daraus erhält man die folgende einfache Beziehung:

$$K_{(c, c_1, \dots, c_n)} = \frac{A(c + \alpha_1 c_1 + \dots + \alpha_n c_n)}{1 + \tau D(c + \alpha_1 c_1 + \dots + \alpha_n c_n)} = K'_{(c + \alpha_1 c_1 + \dots + \alpha_n c_n)},$$

worin

$$\alpha_1 = \frac{A_1}{A} = \frac{D_1}{D}; \quad \alpha_n = \frac{A_n}{A} = \frac{D_n}{D}$$

bezeichnen<sup>1)</sup>.

Die monomolekulare Reaktionskonstante bei der Anwesenheit fremder Gase ist also ebenso gross, wie die monomolekulare Konstante bei der Konzentration des zerfallenden Gases  $c + \alpha_1 c_1 + \dots + \alpha_n c_n$  ohne Mischung der fremden Gase.

Von VOLMER und seinen Mitarbeitern KUMMEROW<sup>2)</sup>, NAGASAKO<sup>3)</sup> und FROEHLICH<sup>4)</sup> wurde der Zerfall von reinem  $N_2O$  und der Einfluss von Sauerstoff, Stickstoff, Luft, Kohlendioxyd und Helium über den Ablauf dieser Reaktion des Stickoxyduls untersucht. Diese Gase beschleunigen mehr oder minder die Reaktionsgeschwindigkeit. Die monomolekulare Konstante bei dem Zerfall des reinen Stickoxyduls lässt sich befriedigend durch die folgende Formel wiedergeben:

$$\frac{1}{K} = 10.5 + \frac{3.55 \cdot 10^3}{p_{N_2O}}$$

worin  $p_{N_2O}$  der auf  $18^\circ C$  reduzierte Druck von  $N_2O$  in Millimeter  $Hg$  ist. Nach der Formel (II) kann man die monomolekulare Konstante bei Mischung der fremden Gase folgendermassen berechnen:

$$\text{für Sauerstoff} \quad \frac{1}{K} = 10.5 + \frac{3.55 \cdot 10^3}{0.21 p_{O_2} + p_{N_2O}} \quad (\alpha_{O_2} = 0.21);$$

$$\text{für Stickstoff} \quad \frac{1}{K} = 10.5 + \frac{3.55 \cdot 10^3}{0.26 p_{N_2} + p_{N_2O}} \quad (\alpha_{N_2} = 0.26);$$

<sup>1)</sup> Das dürfte nur in dem Falle nicht zutreffen, wenn das Fremdgas wirklich katalytisch wirksam ist, d. h. wenn die Fremdmolekel beim Stoss eine Art Zwischenverbindung eingeht, über die die Reaktion durch Herabsetzen der Aktivierungswärme erleichtert wird.

<sup>2)</sup> VOLMER und KUMMEROW, Z. physikal. Ch. (B) 9, 141. 1930.

<sup>3)</sup> N. NAGASAKO und VOLMER, Z. physikal. Ch. (B) 10, 414. 1930.

<sup>4)</sup> Die benutzten Messergebnisse mit Heliumzusatz sind der noch im Gang befindlichen Arbeit des Herrn FROEHLICH, die auf den Einfluss weiterer Gase ausgedehnt wird, im voraus entnommen.

für Luft

$$\frac{1}{K} = 10.5 + \frac{3.55 \cdot 10^3}{0.25 p_{N_2} + p_{N_2O}} \quad \left( \kappa_L = \frac{4x_{N_2} + x_{O_2}}{5} = 0.25 \right);$$

für Kohlendioxyd

$$\frac{1}{K} = 10.5 + \frac{3.55 \cdot 10^3}{1.2 p_{CO_2} + p_{N_2O}} \quad (\kappa_{CO_2} = 1.2);$$

und für Helium

$$\frac{1}{K} = 10.5 + \frac{3.55 \cdot 10^3}{p_{He} + p_{N_2O}} \quad (\kappa_{He} = 1.0),$$

worin  $p_{N_2}$  usw. die auf  $18^\circ \text{C}$  reduzierten Drucke der fremden Gase in Millimeter  $Hg$  bezeichnen. Die theoretisch berechneten Werte für die monomolekulare Konstante (Zeit in Minute) sind in den letzten Spalten der folgenden Tabellen mit aufgeführt.

Tabelle 1. Sauerstoff.  $\kappa_{O_2} = 0.21$ .

$p_{N_2O}$	$p_{O_2}$	$0.21 \cdot p_{O_2} + p_{N_2O}$	$K$ beob.	$K$ ber.
10	336	81	0.018	0.018
25	332	95	0.020	0.021
40	330	113	0.023	0.023

Tabelle 2. Stickstoff.  $\kappa_{N_2} = 0.26$ .

$p_{N_2O}$	$p_{N_2}$	$0.26 \cdot p_{N_2} + p_{N_2O}$	$K$ beob.	$K$ ber.
25	320	108	0.021	0.023
25	200	72	0.018	0.017
25	100	51	0.015	0.013
50	120	80	0.017	0.018

Tabelle 3. Luft.  $\kappa_L = 0.025$ .

$p_{N_2O}$	$p_L$	$0.25 \cdot p_L + p_{N_2O}$	$K$ beob.	$K$ ber.
14	129	46	0.011	0.011
100	220	155	0.029	0.030

Tabelle 4. Kohlendioxyd.  $\kappa_{CO_2} = 1.2$ .

$p_{N_2O}$	$p_{CO_2}$	$1.2 \cdot p_{CO_2} + p_{N_2O}$	$K$ beob.	$K$ ber.
12	238	297	0.044	0.044
25	225	295	0.042	0.044
51	200	291	0.036	0.044
100	100	220	0.039	0.038

Tabelle 5. Helium.  $\kappa_{He} = 1.0$ .  
Mischungsverhältnis  $1N_2O:4He$ .

$p_{N_2O}$	Totaldruck	$K$ beob.	$K$ ber.
58.6	293	0.044	0.044
28.5	142	0.026	0.028
26.7	134	0.029	0.027
15.1	76	0.018	0.018
11.9	60	0.018	0.016
6.1	31	0.006	0.008
5.7	28	0.008	0.007
5.0	26	0.007	0.007

Tabelle 6. Mischungsverhältnis  $1N_2O:0.74He$ .

$p_{N_2O}$	Totaldruck	$K$ beob.	$K$ ber.
114.7	200	0.034	0.035
51.5	90	0.019	0.020
23.8	41	0.013	0.010
4.3	7.5	0.002	0.002

Ein weiteres Beispiel zur Prüfung der Theorie bietet der von HINSHELWOOD untersuchte Zerfall von Methyläther bei  $504^\circ C$ <sup>1)</sup>. Die monomolekulare Konstante dieser Reaktion im Druckgebiet 60 bis 900 mm  $Hg$  lässt sich durch die folgende Formel gut wiedergeben:

$$\frac{1}{K} = 24.0 + \frac{3.75 \cdot 10^3}{p_{(CH_3)_2O}},$$

wobei  $p_{(CH_3)_2O}$  der Druck des Methyläthers in Millimeter  $Hg$  bei  $504^\circ C$  bezeichnet. Bei dieser Reaktion wurde auch der Einfluss des Wasserstoffs beobachtet. Die monomolekulare Konstante bei der Mischung des Wasserstoffs wurde mittels der folgenden Formel berechnet:

$$\frac{1}{K} = 24.0 + \frac{3.75 \cdot 10^3}{p_{H_2} + p_{(CH_3)_2O}} \quad (\kappa_{H_2} = 1.0).$$

Tabelle 7. Wasserstoff.  $\kappa_{H_2} = 1.0$ .

$p_{(CH_3)_2O}$	$p_{H_2}$	Totaldruck	$K$ beob. Zeit in Min.	$K$ ber. Zeit in Min.
50	403	453	0.033	0.031
154	200	354	0.026	0.029
154	300	454	0.033	0.031
160	401	561	0.035	0.032
154	400	554	0.037	0.032
150	605	755	0.036	0.035

<sup>1)</sup> HINSHELWOOD, Pr. Roy. Soc. (A) 114, 84. 1927. Vgl. HINSHELWOOD, The Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems, S. 203 und 204. Oxford 1926.

Die Beispiele reichen hin, um die Brauchbarkeit der eingangs entwickelten Theorie zu erweisen. In den dem Experiment entnommenen Grössen  $\alpha_1, \dots, \alpha_n$  liegen nach Berücksichtigung der Relativgeschwindigkeiten elementare Daten für die Energieübertragung beim Molekülstoss vor. Ihre rein theoretische Berechnung dürfte eine wichtige Aufgabe der Molekularphysik bilden.

### Zusammenfassung.

Die theoretische Behandlung monomolekularer Gasreaktionen in Gegenwart von Fremdgasen gelingt unter Benutzung einer empirischen Konstante  $\alpha$  für jedes Gas, deren Bedeutung die relative Aktivierungstosswahrscheinlichkeit für gleichen Druck und gleiche Temperatur darstellt. Beim monomolekularen  $N_2O$ -Zerfall ergab sich

$$\alpha_{O_2} = 0.21, \alpha_{N_2} = 0.26, \alpha_{CO_2} = 1.2, \alpha_{He} = 1.0$$

bezogen auf  $\alpha_{N_2O} = 1$ . Bei der Zersetzung von Methyläther ist  $\alpha_{H_2} = 1.0$ .

Ich möchte Herrn M. VOLMER für die Anregung zu der Arbeit und seinen freundlichen Rat und Herrn H. FROELICH für die lebenswürdige Überlassung seiner Versuchsdaten meinen besten Dank aussprechen.

Berlin, Institut f. physikal. Chemie u. Elektrochemie d. Techn. Hochschule.

# Zu den Bildungswärmen der gasförmigen Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide.

Von

H. Sponer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 30.)

Es wird vermutet, dass von WIELAND im Entladungsrohr gefundene und analysierte Banden der zweiatomigen  $Hg$ -,  $Cd$ - und  $Zn$ -Halogenide Systeme zwischen dem Grundzustand und einem angeregten Zustand darstellen. Unter dieser Voraussetzung werden die Dissoziationsarbeiten der betreffenden Moleküle durch Extrapolation der Schwingungsquanten abgeschätzt. Mit Hilfe dieser Werte, thermochemischer Gleichungen und den Verdampfungswärmen der dreiatomigen Salze werden die Wärmetönungen für die Anlagerung des zweiten Halogens an die betreffenden Metallatome berechnet. Es ergeben sich grössere Energiebeträge, als bei der Anlagerung des ersten Halogens. Dieses Resultat wird besprochen. Die Bindungsverhältnisse in den zwei- und dreiatomigen Halogeniden werden diskutiert.

Vor kurzem wurde von K. WIELAND<sup>1)</sup> eine Arbeit über die Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide veröffentlicht. Er regte die Dämpfe von  $HgCl_2$ ,  $HgBr_2$ ,  $HgJ_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $CdBr_2$ ,  $CdJ_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$  und  $ZnJ_2$  im GEISSLER-Rohr bei hohen Temperaturen an und photographierte die zwischen 7000 bis 2200 Å auftretenden Spektren. Diese teilt er in drei Klassen ein. Spektren der Klasse I sind im Ultraviolett gelegene, nach kurzen Wellenlängen abgeschattigte Bandensysteme mit ausgeprägten Bandenkanten, sie werden zweiatomigen Molekülen zugeschrieben ( $HgCl$  usw.) und es werden Formeln dafür angegeben. Spektren der Klasse II sind ziemlich komplizierte, nach Violett abgeschattigte, ebenfalls im Ultraviolett gelegene Bandensysteme, die wahrscheinlich den dreiatomigen Molekülen ( $HgCl_2$  usw.) zuzuordnen sind. Formeln können dafür nicht aufgestellt werden. Spektren der Klasse III sind scheinbar diffuse, im Sichtbaren gelegene Banden, über deren Entstehung noch nichts ausgesagt werden kann. Im folgenden wollen wir die Spektren der Klasse I näher betrachten.

Es fällt bei ihnen auf, dass im unteren und oberen Zustand wenig voneinander verschiedene Schwingungsquanten vorhanden sind. Auch die Abnahme der Schwingungsquanten mit wachsender Schwingungs-

<sup>1)</sup> K. WIELAND, *Helv. phys. Acta* **11**, 46, 77. 1929.



quantenzahl  $n$  ist ähnlich, bei einigen Molekülen laufen die Kurven der Schwingungsquanten in Abhängigkeit von  $n$  für beide Zustände fast parallel. Das bedeutet, dass die Dissoziationsarbeit, die man durch Extrapolation der Schwingungsquanten bis zum Quantum 0 als Summe aller Schwingungsquanten erhält, in beiden Zuständen nicht sehr verschieden ist. Nehmen wir einmal an, dass der untere Zustand der Normalzustand des Moleküls ist (wir kommen gleich noch darauf zurück) und nehmen wir weiter an, dass vom oberen Zustand aus eine Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom stattfindet.

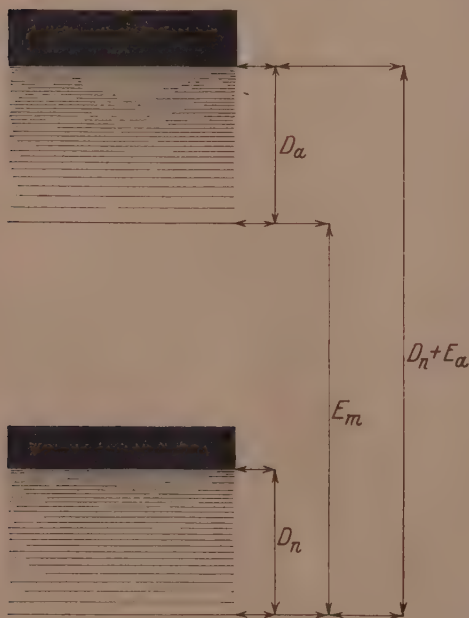


Fig. 1.

Rechnen wir jetzt die Energie der beiden Konvergenzgrenzen vom Normalzustand aus, so ist ihre Differenz gleich der Anregung  $E_a$  des einen Dissoziationsprodukts. Diese Energiedifferenz muss aber wegen der ungefähren Gleichheit der Dissoziationsarbeit im Anfangs- und Endzustand ( $D_a \cong D_n$ ) ungefähr der Elektronenanregung  $E_m$  des Moleküls entsprechen, d. h. etwa gleich der  $O-O$ -Bande sein. Die Fig. 1 erläutert diese Verhältnisse.

In der Tat sind die Wellenlängen der beobachteten  $O-O$ -Banden der Halogenidspektren etwa gleich denjenigen der Reso-

nanzlinien  $1^1S-2^3P_1$  von  $Hg$ ,  $Cd$  und  $Zn$ . Die Dissoziationsprodukte im oberen Zustand sind danach ein Halogenatom im Grundzustand  $2^2P$  und ein  $Hg$ - ( $Cd$ -,  $Zn$ -) Atom im angeregten  $2^3P_1$ -Zustand, im Grundzustand entsprechend ein Halogenatom im Grundzustand  $2^2P$  und ein  $Hg$ - ( $Cd$ -,  $Zn$ -) Atom im Grundzustand  $1^1S$ . Das könnte einem Bandentypus  $2^2\Sigma-2^2\Pi$  oder  $2^2\Sigma-2^2\Sigma$  entsprechen. Leider ist die Feinstruktur der Banden nicht untersucht worden, so dass man darüber

nichts aussagen kann. Doch sind z. B. in  $CaF$  und  $SrF$ , bei denen analoge Verhältnisse herrschen müssen. Absorptionssysteme vom Typus  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  und  ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  bekannt<sup>1)</sup>. Auch hier sind die Schwingungsquanten in den beiden Elektronen-Zuständen nahezu gleich und die  $O-O$ -Banden sind fast gleich den Resonanzlinien  $1\,{}^1S - 2\,{}^3P$  im  $Ca$ - und  $Sr$ -Atom. Diese Überlegungen stützen die obige Annahme, dass es sich bei den beobachteten Spektren der  $Hg$ -,  $Cd$ - und  $Zn$ -Halogenide um Kombinationen mit dem Grundzustand handelt. Es ist auch als durchaus wahrscheinlich anzusehen, dass im Entladungsrohr in dem beobachteten Spektralbereich solche Kombinationen auftreten müssen.

Nachdem es als ziemlich wahrscheinlich angesehen werden kann, dass die von WIELAND beobachteten Spektren der Klasse I als Kombinationen zwischen dem Grund- und einem angeregten Zustand der Moleküle  $HgCl$  usw. aufzufassen sind, können die Dissoziationsarbeiten durch Extrapolation der Schwingungsquanten in üblicher Weise abgeschätzt werden. Es handelt sich nur um ziemlich grobe Schätzungen, da die Extrapolation sehr gross ist. Hier muss erwähnt werden, dass WIELAND dem oberen Zustand das grössere Schwingungsquantum zuordnet. Diese Zuordnung ist nicht eindeutig, man könnte sie ebensogut umdrehen. Da sich aus den Absorptionsspektren des Typus  ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$  von  $CaF$  und  $SrF$  dieselbe Anordnung der Schwingungsquanten ergeben hat ( ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$  hat die umgekehrte), ist mit dieser vorläufig auch für  $HgCl$  usw. gerechnet worden. Da ausserdem die Werte für die Dissoziationsarbeiten jedesmal aus dem oberen und unteren Zustand gewonnen wurden, würde eine Vertauschung der Schwingungsquantenfolgen der beiden Zustände keine wesentliche Änderung der Resultate ergeben. Die Tabelle 1 enthält die gefundenen Werte.

Tabelle 1.

$HgCl$	1.4 Volt =	32 kcal	
$HgBr \sim 1.1$	„ =	25 „	
$CdBr \sim 2.6$	„ =	60 „	(sehr grobe Schätzung)
$CdJ \sim 1.4$	„ =	32 „	
$ZnJ \sim 2.0$	„ =	46 „	

Aus den bisherigen Betrachtungen kann man folgern, dass sich die besprochenen zweiatomigen Halogenide wie Atommoleküle verhalten. Die Steigerung der Schwingungsquanten im Grundzustand

<sup>1)</sup> R. C. JOHNSON, PR. ROY. SOC. 122, 161. 1929. A. HARVEY und F. A. JENKINS, Physic. Rev. 36, 1413. 1930.

führt zu einem Metallatom im  $^1S$ -Zustand und einem Halogen im  $^2P$ -Zustand, im angeregten Zustand zu einem Metallatom im  $^3P$ -Zustand und einem offenbar unveränderten Halogen. Nach HEITLER und LONDON<sup>1)</sup> ist aber der  $^1S$ -Zustand valenzlos, d. h. er ist nicht imstande, sich an einer echten homöopolaren Bindung zu beteiligen. Für ihn kommt nur eine Bindung durch elektrostatische Kräfte, die durch die gegenseitige Überschneidung der Elektronenwolken der beiden Atome entstehen und durch Polarisationskräfte (VAN DER WAALSsche Kräfte), in Frage. Diese Kräfte sind in der Regel als schwach angenommen worden (Bindungsenergien bis zu einigen Zehntel Volt). Die in Tabelle I angegebenen Bindungsarbeiten haben aber weit höhere Werte. Entweder ist also die mitgeteilte Deutung der WIELANDschen Spektren falsch oder diese unechten Bindungen (ohne Betätigung der Valenz) können grösser sein als bisher angenommen wurde.

Dass die Deutung der von WIELAND analysierten Bandensysteme falsch ist, scheint mir aus den schon erwähnten Gründen nicht wahrscheinlich. Auch die Analogie zu den Spektren von  $CaF$  und  $SrF$  müsste sonst Zufall sein. Hier hat JOHNSON (loc. cit.) in Analogie zu Vermutungen von MULLIKEN<sup>2)</sup> über den Grundzustand  $^2\Sigma$  des  $CaH$  die Möglichkeit erwähnt, dass z. B. der Grundzustand des  $CaF$  in der Grenze ein  $Ca$ -Atom im  $^3P$ - statt im  $^1S$ -Zustand ergeben könne. Bei der geringen Anregung dieses Zustands, nämlich 1.9 Volt, ist diese Annahme nicht unplausibel. Sie wird aber unwahrscheinlich, sobald es sich um die Anregung des  $Cd$  oder  $Hg$  (3.8 und 4.9 Volt) handelt, was man in Analogie zu  $CaF$  für die betrachteten Halogenide annehmen müsste.

Übrigens bestehen dieselben Schwierigkeiten, wie sie hier erwähnt sind, für die Hydridspektren derselben Kolonne des periodischen Systems. Auch hier bildet sich der Grundzustand des Moleküls aus einem Metallatom im  $^1S$ -Zustand. Allgemein ist die Bindung dieser Hydridmoleküle als Polarisationsbindung angesehen worden, was schon dadurch nahegelegt wird, dass die Hydride in den Nachbarreihen in der Regel fester gebunden sind, z. B.  $CuH$  etwa mit 3 Volt im Vergleich zu  $ZnH$  mit 0.9 Volt,  $AuH$  3 Volt und  $HgH$  0.4 Volt. Es ist aber nicht zu vergessen, dass die Bindungsarbeiten auch hier immerhin ganz stattliche Werte annehmen können:

<sup>1)</sup> W. HEITLER und F. LONDON, Z. Physik 44, 455, 1927.    <sup>2)</sup> R. MULLIKEN, Physic. Rev. 30, 138, 1927.

$$\begin{aligned}
BeH &> 1.0 \text{ Volt [WATSON}^1) \text{ schätzt etwa 3 Volt]}, \\
MgH &\sim 0.7 \text{ ,, } ^2) \text{ [MULLIKEN schätzt etwa 2 Volt}^3)], \\
CaH &\sim 0.6 \text{ ,, } ^2), \\
ZnH &\sim 0.9 \text{ Volt}^4), \\
CdH &0.67 \text{ ,, } ^5), \\
HgH &0.37 \text{ ,, } ^6).
\end{aligned}$$

Es scheint daher, dass man bei der unechten Bindung mit der Möglichkeit grösserer Bindungsfestigkeit rechnen muss als bisher getan wurde. In Analogie zu den genannten Hydriden scheint dann auch für die Halogenide der gleichen Spalte des periodischen Systems für den Grundzustand die Annahme einer unechten Bindung plausibel.

Da man die Bildungswärmen der dreiatomigen Halogenide ( $HgCl_2$  usw.) aus den freien Atomen bestimmen kann, so kann man weiter durch Kombination dieser mit den Dissoziationsarbeiten der Tabelle 1 die Energien für die Anlagerung des zweiten Halogenatoms berechnen, z. B.  $HgCl_2 = HgCl + Cl$ . In welcher Weise die atomaren Bildungswärmen bestimmt wurden, sei am Beispiel des  $HgBr_2$  erläutert:

$$\begin{aligned}
Hg_g + Br_{2g} &= [HgBr_2] + 40.5^7) \\
Hg_g &= Hg_g + 14.5^7) \\
Br_{2g} &= Br_{2g} + 7.7^7) \\
Br_g + Br_g &= Br_{2g} + 45.2^8) \\
[HgBr_2] &= HgBr_2 - 21.0^9) \\
Hg_g + 2 Br_g &= HgBr_2 + 86.9
\end{aligned}$$

In entsprechender Weise ergeben sich für die übrigen Halogenide:

$$\begin{aligned}
Hg_g + 2 Cl &= HgCl_2 + 104.5 \\
Cd_g + 2 J_g &= CdJ_2 + 80.0
\end{aligned}$$

Dabei wurde der Wert für die Verdampfungswärme des  $[CdJ_2]$  aus den Tables<sup>10)</sup> entnommen. Der Wert für  $[HgCl_2]$  stammt aus der gleichen Quellenangabe wie der für  $[HgBr_2]$ . Für  $[CdBr_2]$  und  $[ZnJ_2]$

<sup>1)</sup> W. W. WATSON, Physic. Rev. **34**, 372. 1929. <sup>2)</sup> E. HULTHEN, Ark. Mat. Astr. Fys. (B) **21**, Nr. 5. 1929. <sup>3)</sup> R. S. MULLIKEN, Physic. Rev. **33**, 730. 1929.

<sup>4)</sup> E. BENGTSSON und E. HULTHEN, Trans. Farad. Soc. **25**, Teil 12. 1929.

<sup>5)</sup> E. SVENSSON, Z. Physik **59**, 333. 1930. <sup>6)</sup> E. HULTHEN, Z. Physik **32**, 32. 1925.

<sup>7)</sup> Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen. <sup>8)</sup> H. KUHN, Z. Physik **39**, 77. 1927.

<sup>9)</sup> Aus Messungen von STELZNER und NIEDERSCHULTE, Verh. Dtsch. physikal. Ges. **7**, 159. 1905, G. JUNG und W. ZIEGLER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 139. 1930.

<sup>10)</sup> Tables Anuelles Internationales de Constantes, Bd. VI, S. 153. 1923—1924.

konnten keine Daten für die Verdampfungswärmen gefunden werden. Für die Anlagerung des zweiten Halogenatoms ergeben sich jetzt folgende Energien:

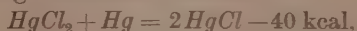
Tabelle 2.



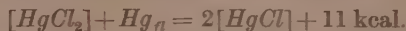
Es zeigt sich also, dass die Anlagerung des zweiten Halogens an ein  $\text{Hg}$  ( $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ) viel mehr Energie liefert als die des ersten. Dass dies der Fall ist, wird ausser durch die in dieser Arbeit zitierten Ergebnisse noch durch den chemischen Befund nahegelegt, dass Mercurchlorid, das in der Form  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  vorkommt, im Dampfzustand leicht in  $\text{Hg}$  und  $\text{HgCl}_2$  zerfällt, entsprechend



Das Gleiche gilt für  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ <sup>1)</sup>. Nach den hier gefundenen Zahlen ist die Wärmetönung für diesen Prozess



während sich für den festen Zustand aus bekannten Wärmetönungen<sup>2)</sup> ergibt:



Es ist danach verständlich, dass beim Verdampfen  $\text{Hg} - \text{HgCl}_2$  entsteht, während sich beim Erkalten Kalomel zurückbildet. Die beiden Gleichungen erläutern also das unterschiedliche Verhalten des Kalomels im festen und gasförmigen Zustand. Aus ihnen kann weiter mit Hilfe der bekannten Verdampfungswärmen von  $\text{Hg}$  (14.5 kcal) und von  $[\text{HgCl}_2]$  (20 kcal) diejenige von  $[\text{HgCl}]$  ausgerechnet werden. Es ergibt sich hierfür 43 kcal. In derselben Weise findet man die Verdampfungswärme von  $[\text{HgBr}]$  zu 41 kcal. Die Verdampfungswärmen der einwertigen  $\text{Hg}$ -Verbindungen sind also etwa doppelt so gross wie die der zweiwertigen. Diesem Umstand ist es zu verdanken, dass die einwertigen Salze trotz der sehr viel geringeren Bindungsfestigkeit, verglichen mit den zweiwertigen, neben diesen vorkommen. Die hohen Verdampfungswärmen stabilisieren also gewissermassen die sonst unbeständigen Verbindungen.

Überlegt man sich, um welche Bindungsart, Atom- oder Ionenbindung, es sich bei den dreiatomigen Halogeniden handelt, so lässt

<sup>1)</sup> G. JUNG und W. ZIEGLER, loc. cit.  
Physikalisch-chemische Tabellen.

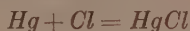
<sup>2)</sup> Siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN,



sich aus dem vorliegenden Material keine eindeutige Antwort erbringen. Bei Annahme einer Atombindung könnte man sich vorstellen, dass zur Bildung des Moleküls ein Metallatom im  $^3P$ -Zustand verwandt wird, in dem es zwei Valenzen hat. Bei Annahme einer Ionenbindung könnte es sich um  $Hg^+$  oder  $Hg^{++}$  handeln. Nach beiden Bindungsarten würde man verstehen können, dass die Reaktionen wie



eine grössere Wärmetönung ergeben als

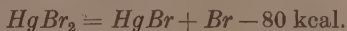


und die entsprechenden. Die Auffassung einer Ionenbindung würde vereinbar sein mit Messungen von SCHEIBE und LEDERLE<sup>1)</sup> an den Absorptionsspektren der Bromide und Jodide von Quecksilber und Cadmium in nichtwässrigen Lösungen, in denen undissoziierte Moleküle vorliegen. Aus den Bindungsverhältnissen in den geschmolzenen und festen Salzen kann man für eine Entscheidung nichts gewinnen, da man nicht ohne weiteres aus dem Bindungscharakter in dem flüssigen oder festen Aggregatzustand auf denjenigen in dem Gaszustand schliessen darf. Das ist schon von FRANCK und KUHN<sup>2)</sup> für die Silberhalogenide und von BUTKOW<sup>3)</sup> für die Thallohalogenide betont worden und gilt in verstärktem Masse für dreiatomige Verbindungen.

Bisher sind aus anderen Daten nur für die Quecksilbersalze Angaben bekannt. POLANYI und SCHAY<sup>4)</sup> haben aus optischen Messungen von TEREININ<sup>5)</sup> (kontinuierliche Absorption von  $HgCl_2$  und auftretende Bandenfluoreszenz) mit Berücksichtigung thermochemischer Beziehungen und der Verdampfungswärme von  $[HgCl_2]$  folgende Bildungswärmen berechnet:



G. JUNG und W. ZIEGLER<sup>7)</sup> haben aus optischen Untersuchungen (Absorptionsspektrum von  $HgBr_2$ ) angegeben:



<sup>1)</sup> G. SCHEIBE, Z. Elektrochem., Heft der BUNSEN-Tagung 1928. E. LEDERLE, Z. physikal. Ch. (B) 10, 121. 1930. <sup>2)</sup> J. FRANCK und H. KUHN, Z. Physik 44, 607. 1927.

<sup>3)</sup> K. BUTKOW, Z. Physik 58, 232. 1929. <sup>4)</sup> M. POLANYI und G. SCHAY, Z. physikal. Ch. (B) 1, 68. 1928.

<sup>5)</sup> A. TEREININ, Z. Physik 44, 713. 1927.

<sup>6)</sup> Trotz dieser Übereinstimmung ist ein befriedigender Vergleich mit den TEREININSchen Untersuchungen noch nicht möglich (siehe weiter unten).

<sup>7)</sup> G. JUNG und W. ZIEGLER, Z. physikal. Ch. (B) 10, 86. 1930.

TERENIN<sup>1)</sup> gibt für die gleiche Wärmetönung aus seinen optischen Untersuchungen  $55 \pm 5$  kcal an.

JUNG und ZIEGLER erhalten den Wert von 80 kcal vor allem aus einer Deutung des kontinuierlichen Absorptionsspektrums von  $HgBr_2$ . Sie schreiben dessen langwellige Grenze einer Dissoziation des  $HgBr_2$  in ein normales  $HgBr$  und ein normales  $Br$  zu. Man könnte nach FRANCK in Analogie zu den Verhältnissen bei zweiatomigen Molekülen aus dieser Deutung schliessen, dass das  $HgBr_2$ -Molekül eine Ionenverbindung darstellt. Ein Beweis dafür oder für eine Atomverbindung ist, wie schon erwähnt, aus dem vorliegenden Material nicht zu erbringen. Dass JUNG und ZIEGLER einen zu hohen Wert für die Bildungswärme des  $HgBr_2$  aus seinem kontinuierlichen Spektrum bekommen, ist für beide Fälle verständlich. Da nach den Ergebnissen dieser Arbeit die Bindung beim Übergang vom  $HgBr_2$  zum  $HgBr$  sich wesentlich lockert, ist damit eine Kernabstandsänderung verknüpft, die bei der Dissoziation durch Lichtabsorption nicht so rasch erfolgen kann, dass es ohne Schwingungsanregung des  $HgBr$  und kinetische Energie der beiden Stosspartner abgeht. Dann muss die langwellige Grenze mit Notwendigkeit aber einen zu hohen Energiebetrag liefern und ist für eine genaue Berechnung der Dissoziationsarbeit ungeeignet. (Bei einer Atomverbindung würden noch 0.4 Volt für die Anregung des  $Br$ -Atoms von der Energie der Grenze abzuziehen sein.) Ausserdem scheint nach neuen Untersuchungen, die für das Schumanngebiet im hiesigen Institut von Herrn Dr. WIELAND in Angriff genommen sind, die Deutung von JUNG und ZIEGLER nicht sicher zu sein. Diese Untersuchungen werden hoffentlich auch eine Klärung der Fragen bringen, die im Zusammenhang mit den TERENINSchen Beobachtungen noch vorhanden sind.

Für anregende Diskussionen möchte ich Herrn Dr. RABINOWITSCH bestens danken.

1) A. TERENIN, Verh. Opt. Inst. Leningrad 4, 40. 1930.

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.  
Dezember 1930.

# Röntgenuntersuchungen über die Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal.

Von

Gunnar Hägg.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 12. 30.)

Hydride von *Ti*, *Zr*, *V* und *Ta* wurden röntgenographisch untersucht. Von *Ti*, *Zr* und *Ta* wurden mehrere Hydridphasen gefunden, die alle einen sehr einfachen Kristallbau zeigten. Die Hydridpräparate von *V* gaben infolge von Inhomogenitäten keine verwendbaren Photogramme. Das Wasserstoffatom zeigte im Mittel einen Radiuswert von 0.46 Å.

In früheren Arbeiten<sup>1)</sup> wurde vom Verfasser gezeigt, dass alle untersuchten Hydride, Boride, Nitride und Carbide der Übergangsmetalle metallischen Charakter besitzen, während in keinem Falle metallische Eigenschaften bei den analogen Verbindungen von anderen Metallen sicher nachgewiesen sind. Diese Tatsache scheint mit der geringen Atomgrösse von *H*, *B*, *C* und *N* zusammenzuhängen. Es wurde auch gezeigt, dass, wenn das Verhältnis Metallatomradius zu Metalloidatomradius einen gewissen Wert überschreitet, der Kristallbau der genannten Verbindungen der Übergangsmetalle sehr einfach wird. Bei allen röntgenographisch untersuchten Boriden ist dieser Wert nicht erreicht, bei den Nitriden immer überschritten, während bei den Carbiden Radienverhältnisse auf beiden Seiten dieses kritischen Wertes vorkommen. Es wäre jetzt von Interesse die Hydride röntgenographisch zu untersuchen, die sich bezüglich der metallischen Eigenschaften an die Boride, Carbide und Nitride reihen und bei welchen der kritische Wert immer überschritten ist. Es wäre darum zu erwarten, dass auch bei den Hydriden immer sehr einfache Strukturen auftreten. Früher ist nur das System *Pd-H*, wo nur einfache Strukturen vorhanden sind, röntgenographisch untersucht worden. Die vorliegende Untersuchung zeigt, dass dies auch bei den Systemen *Ti-H*, *Zr-H* und *Ta-H* der Fall ist.

## Allgemeine Herstellungs- und Untersuchungsmethode.

Die Hydride wurden durch Einwirkung von elementarem Wasserstoff auf die reinen Metalle in dem Apparat hergestellt, den A. SIEVERTS

<sup>1)</sup> Zusammenfassung in Z. physikal. Ch. (B) 6, 221. 1930.

und seine Mitarbeiter für ihre Untersuchungen über die Aufnahme von Gasen durch Metalle benutzt haben.

Das in einem Porzellanschiffchen eingewogene Metall befand sich in einem Quarzrohr, das durch einen Schliff mit dem Apparat verbunden war. Dieser bestand aus einer in  $0.1 \text{ cm}^3$  geteilten Bürette mit Niveauröhr und Quecksilberhubgefäß. Die Bürette stand einerseits mit einem elektrolytischen Wasserstoffentwickler, andererseits mit dem Quarzrohr in Verbindung, die durch geeignete Hähne unterbrochen werden konnte. Ein weiterer Hahn erlaubte den Apparat mit einer TÖPLER-Pumpe zu verbinden. Das Quarzrohr wurde in einem elektrischen Ofen geheizt, wobei die Temperaturen mit einem Thermoelement gemessen wurden, das mit der Aussenwand des Rohres in Kontakt war. Wenn das Porzellanschiffchen mit dem Metall in das Quarzrohr eingeführt war, wurde zuerst das Leervolumen des Rohres bestimmt und danach das Metall durch Erhitzen im Vakuum bei  $1100^\circ$  entgast. Danach wurde bei geeigneter Temperatur Wasserstoff eingelassen und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur das absorbierte Wasserstoffvolumen gemessen. In gewissen Fällen wurde als Kontrolle die aufgenommene Gasmenge durch Abpumpen in eine hinter die Pumpe geschaltete Bürette übergeführt und gemessen. Durch Variation der Absorptionstemperatur und der eingelassenen Wasserstoffmenge konnten verschiedene Wasserstoffkonzentrationen der Hydride erzielt werden.

Bei den Röntgenuntersuchungen konnte nur die Pulvermethode verwendet werden, wobei die Photogramme in drei nach dem Fokussierungsprinzip gebauten Kameras aufgenommen wurden, die zusammen praktisch das ganze Ablenkungsgebiet deckten. Bei den Zirkon- und Tantalhydriden wurde  $F\epsilon$ -K-Strahlung ( $\lambda_{\alpha_1} = 1.9323 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1.9365 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\beta} = 1.7527 \text{ \AA}$ ) und bei den Titan- und Vanadinpräparaten aus später erwähnten Gründen  $Cu$ -K-Strahlung ( $\lambda_{\alpha_1} = 1.5374 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\alpha_2} = 1.5412 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\beta} = 1.3889 \text{ \AA}$ ) verwendet.

### Das System Titan—Wasserstoff.

Bei den Druckuntersuchungen dieses Systems durch KIRSCHFELD und SIEVERTS<sup>1)</sup> wurde gefunden, dass die Isothermen einen waagerechten Teil aufweisen, der auf ein Zweiphasengebiet deutet. Bei der  $600^\circ$ -Isotherme lag dieser waagerechte Teil ungefähr zwischen 44 und 55 Atomproz. Wasserstoff. Würde man nach den Isothermen urteilen,

<sup>1)</sup> L. KIRSCHFELD und A. SIEVERTS, Z. physikal. Ch. (A) **145**, 227. 1929.

so dehnt sich das Homogenitätsgebiet der *Ti*-Phase sehr weit aus. Bei 600° kommt dann ungefähr zwischen 44 und 55 Atomproz. Wasserstoff ein Zweiphasengebiet und danach eine neue Phase mit einem gewissen Homogenitätsgebiet. Es gelang KIRSCHFELD und SIEVERTS einen Höchstgehalt an Wasserstoff von 63·7 Atomproz. zu erreichen.

Die vorliegenden Röntgenuntersuchungen deuten darauf hin, dass sich das Homogenitätsgebiet der *Ti*-Phase ( $\alpha$ ) bis etwa 33 Atomproz. Wasserstoff ausdehnt. Zwischen 33 und 50 Atomproz. kommt ein Zweiphasengebiet. Die bei 50 Atomproz. auftretende neue Phase ( $\beta$ ) löst Wasserstoff, und ihr Homogenitätsgebiet erstreckt sich bis zu den höchsten erreichten Wasserstoffkonzentrationen, die hier 62·4 Atomproz. entsprachen. Das Zweiphasengebiet liegt also nach den Röntgenuntersuchungen bei niedrigeren Konzentrationen. Die vorliegenden Röntgenuntersuchungen haben gezeigt, dass es bei der benutzten Herstellungsmethode ganz ausgeschlossen ist Präparate zu bekommen, die im Gleichgewicht sind. Da die Röntgenergebnisse trotz der Inhomogenitäten ziemlich sicher gedeutet werden können, während die Druckmessungen dadurch weitgehend beeinflusst werden, sind die Resultate der ersteren wahrscheinlich sicherer. Bei den folgenden Hydridsystemen wird auch gezeigt, wie von Zweiphasengebieten, deren Existenz durch die Röntgenuntersuchungen bestimmt nachgewiesen ist, bei den Druckmessungen keine Andeutungen gefunden werden können.

Um bei den Pulveraufnahmen die durch die benutzte Strahlung erregte Fluoreszenzstrahlung des Titans vom Film fernzuhalten, wurde zwischen Präparat und Film ein Filter eingeschaltet, das aus 0·5 mm starkem Papier bestand. Um hierdurch die Interferenzen nicht allzuviel zu schwächen, wurde die im hiesigen Institut am meisten verwendete *Cr-K*- oder *Fe-K*-Strahlung gegen die härtere *Cu-K*-Strahlung vertauscht. Gleichzeitig wurde die Expositionszeit verdoppelt. In den zwei Kameras, die den inneren und mittleren Ablenkungsgebieten entsprachen, wurden in dieser Weise ausgezeichnete Photogramme erhalten. Im äusseren Ablenkungsgebiet aber waren die Filme schwach und konnten deshalb nicht gut gemessen werden, was aber auch wegen des durch die kurze Wellenlänge verursachten Linienreichtums der inneren Gebiete für die sichere Indizierung nicht notwendig war.

Das verwendete Titan war nach der Methode von LELY und HAMBURGER<sup>1)</sup> durch Reduktion von Titanetetrachlorid mit Natrium

<sup>1)</sup> LELY und HAMBURGER, Z. anorg. Ch. 89, 209. 1914.



hergestellt. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle des bei 1100° im Vakuum entgasten Titans waren  $a = 2.953 \text{ \AA}$  und  $c = 4.729 \text{ \AA}$ .

Achsenverhältnis  $\frac{c}{a} = 1.601$ . Der kürzeste Zentrumsabstand  $Ti-Ti$  wird  $2.892 \text{ \AA}$ , entsprechend einem Wirkungsradius der Titanatome von  $1.45 \text{ \AA}$ .

In Photogrammen eines Präparates mit 19.6 Atomproz. Wasserstoff erschienen schwache Linien einer neuen Phase ( $\beta$ ), wo die Metallatome ein flächenzentriert kubisches Gitter bilden. Die Photogramme einiger Präparate mit höheren Wasserstoffgehalten zeigen alle auch Linien der  $Ti$ -Phase ( $\alpha$ ) gleichzeitig mit Linien dieser  $\beta$ -Phase. Trotz der Tatsache, dass die Präparate also alle zweiphasig sind, sind die Dimensionen der Phasen in den verschiedenen Präparaten nicht konstant und in einigen Fällen kommt dieselbe Phase mit zwei verschiedenen Dimensionen vor. Dieses zeigt, dass die Phasen nicht im Gleichgewicht sind. Trotzdem kann man aus den Dimensionsänderungen der Phasen und der relativen Stärke ihrer Interferenzen ziemlich sichere Schlüsse bezüglich ihrer Homogenitätsgebiete ziehen.

Die  $\alpha$ -Phase breitet sich mit grösster Wahrscheinlichkeit bis zu einer Konzentration von etwa 33 Atomproz. Wasserstoff aus, d. h. die Titanphase löst Wasserstoff bis zu dieser Menge. Die grössten beobachteten Dimensionen der  $\alpha$ -Phase, die ungefähr dieser Zusammensetzung entsprechen, sind  $a = 3.11 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.02 \text{ \AA}$  ( $\frac{c}{a} = 1.61$ ).

Danach kommt ein Zweiphasengebiet und bei etwa 50 Atomproz. Wasserstoff wird die  $\beta$ -Phase homogen. Die Kantenlänge der flächenzentriert kubischen Elementarzelle dieser Phase beträgt hier  $4.397 \text{ \AA}$ .

In Tabelle 1 sind die Linien dieser Phase aus einem Photogramm eines Präparates mit 47.4 Atomproz. Wasserstoff zusammengestellt.

Die Konstanten der quadratischen Form waren für  $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung  $0.03060$  und für  $Cu-K_{\beta}$ -Strahlung  $0.02495$ , woraus sich die genannte Kantenlänge von  $4.397 \text{ \AA}$  berechnet.

Mit steigendem Wasserstoffgehalt wachsen die Dimensionen der  $\beta$ -Phase und im wasserstoffreichsten von den bei dieser Untersuchung erhaltenen Präparaten (62.4 Atomproz. Wasserstoff) beträgt ihre Kantenlänge  $4.460 \text{ \AA}$ .

Es erhebt sich jetzt die Frage nach der Lagerung der Wasserstoffatome in den beiden Phasen  $\alpha$  und  $\beta$ . In einer grossen Anzahl von Carbid- und Nitridsystemen gibt es Phasen, deren Metallatomgitter mit denen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen analog sind. In diesen Phasen be-

Tabelle 1. Pulverphotogramm der  $\beta$ -Phase im System  $Ti-H$ .  
 $Cu-K$ -Strahlung.

I. beob.	Strahlung	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
st.	$\alpha$	111	0.091	0.0918
s.	$\beta$	200	0.099	0.0998
m.	$\alpha$	200	0.121	0.1224
s.	$\beta$	220	0.1985	0.1996
st.	$\alpha$	220	0.244	0.2448
s.	$\beta$	311	0.2745	0.2745
s.	$\beta$	222	0.298	0.2994
st.	$\alpha$	311	0.336	0.3366
m.	$\alpha$	222	0.367	0.3672
s.s.	$\beta$	331	0.474	0.4741
s.s.	$\alpha$	400	0.489	0.4896
s.s.	$\beta$	420	0.4995	0.4990
m.	$\alpha$	331	0.5815	0.5814
m.	$\alpha$	420	0.613	0.6120

finden sich die Metalloidatome in den grössten Zwischenräumen der Metallatomgitter. Es zeigt sich jetzt, dass die Hydride ungewöhnlich grosse Elementardimensionen besitzen, wenn man sie mit solchen Carbiden und Nitriden analoger Struktur und Zusammensetzung vergleicht. Die  $\beta$ -Phase hat bei 50 Atomproz. Wasserstoff die Kubuskante  $4.397 \text{ \AA}$ , während bei  $TiN$  und  $TiC$ , wo die Metallatome dasselbe Gitter bilden, die Kubuskanten gemäss den Messungen von VAN ARKEL und von BECKER und EBERT Längen von  $4.3$  bis  $4.4 \text{ \AA}$  besitzen. Wenn man bedenkt, dass die Atomradien von Stickstoff und Kohlenstoff viel grösser als der Wasserstoffatomradius sein müssen, scheint dieses sehr merkwürdig. Auch die Elementardimensionen der  $\alpha$ -Phase bei 33 Atomproz. Wasserstoff, die man mit den Dimensionen von mehreren analog gebauten Carbiden und Nitriden vergleichen kann, zeigen sich anomal gross. Wenn man annimmt, dass in den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen die Wasserstoffatome in den grössten Zwischenräumen des Metallatomgitters gelagert sind, so erhält man für 33 Atomproz. Wasserstoff bei der  $\alpha$ -Phase und für 50 Atomproz. Wasserstoff bei der  $\beta$ -Phase den gleichen Wert  $0.75 \text{ \AA}$  für den Radius eines Wasserstoffatoms. Ein so grosser Wert ist undenkbar. Es liegt jetzt nahe anzunehmen, dass die Wasserstoffatome nicht in den grössten Lücken des Metallatomgitters plaziert sind. Wenn sie in den zweitgrössten Zwischenräumen der beiden Metallatomgitter untergebracht werden, werden sie erstens in sehr wahrscheinlicher Weise von den Metallatomen umgeben, und zweitens werden die entstehenden Strukturen

durch sehr wahrscheinliche Werte des Wasserstoffatomradius ausgezeichnet. Die Koordinationszahl der Metalloidatome, die, wenn die Metalloidatome in den grössten Lücken liegen, 6 ist, ist in diesem Fall 4.

Liegen die Wasserstoffatome der  $\alpha$ -Phase bei 33 Atomproz. Wasserstoff in den zweitgrössten Zwischenräumen, so werden sie tetraedrisch von vier Titanatomen in gleichen Abständen von 1.88 Å umgeben. Unter Voraussetzung eines Titanatomradius von 1.45 Å erhält man also einen Wasserstoffatomradius von 0.43 Å, einen sehr wahrscheinlichen Wert.

Die  $\beta$ -Phase bei 50 Atomproz. Wasserstoff erhält mit den Wasserstoffatomen in den zweitgrössten Lücken eine unvollständige Fluoritstruktur. Auch hier werden also die Wasserstoffatome von vier Titanatomen in gleichen Abständen tetraedrisch umgeben. Der Abstand  $Ti-H$  wird 1.90 Å und der Wasserstoffatomradius entsprechend 0.45 Å.

In dieser unvollständigen Fluoritstruktur sind in jeder Elementarzelle nur vier von den acht gleichwertigen Lücken eines kubisch flächenzentrierten Metallatomgitters mit Metalloidatomen gefüllt. In der Tat entspricht wahrscheinlich die schon erwähnte Ausbreitung des Homogenitätsgebietes der  $\beta$ -Phase von 50 Atomproz. Wasserstoff bis zu höheren Konzentrationen gerade der Ausfüllung der vier leeren Lücken. Bei der, einer Wasserstoffkonzentration von 66.7 Atomproz. entsprechenden, Formel  $TiH_2$ , wären dann alle acht gleichwertigen Lücken ausgefüllt, und als Resultat wäre eine vollständige Fluoritstruktur entstanden. Es ist wohl wahrscheinlich, dass das  $\beta$ -Gebiet sich bis zu dieser Konzentration erstreckt.

Alles spricht dafür, dass die jetzt beschriebene Einlagerungsart der Wasserstoffatome der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen den wirklichen Verhältnissen entspricht. Wir kennen also die Art der Zwischenräume des Metallatomgitters, die von Wasserstoffatomen besetzt sind. Dagegen wissen wir nicht, welche von diesen Zwischenräumen mit Wasserstoffatomen besetzt sind, oder mit anderen Worten nicht die gegenseitige Verteilung der Wasserstoffatome. Man ist also z. B. berechtigt zu sagen, dass die  $\beta$ -Phase eine mehr oder wenig vollständige Fluoritstruktur besitzt, aber man darf nicht sagen, dass sie bei 50 Atomproz. Wasserstoff Zinkblendestruktur hat, obwohl die einer solchen Struktur entsprechenden Wasserstoffatomlagen wegen ihrer gleichmässigen Verteilung sehr wahrscheinlich sind.

Die Ursache, warum bei den Hydriden die Metalloidatome nicht wie z. B. bei  $Cr_2N$  und  $CrN$  die grössten Zwischenräume der Metall-

atomgitter einnehmen, ist offenbar die, dass dann bei dem hier herrschenden kleinen Verhältnis Metalloidatomradius:Metallatomradius kein Kontakt zwischen Metall- und Metalloidatom möglich wäre. Bekanntlich sind solche Strukturen nach den Anschauungen von V. M. GOLDSCHMIDT nicht existenzfähig. In einem folgenden Aufsatz soll diese Frage ausführlicher behandelt werden.

### Das System Zirkonium—Wasserstoff.

Messungen der Wasserstoffdrucke der Zirkoniumhydride sind von SIEVERTS und ROELL<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Die dadurch gewonnenen Isothermen zeigten keine horizontalen Teile. Die höchste erhaltene Wasserstoffkonzentration betrug 63·8 Atomproz. SIEVERTS und GOTTA<sup>2)</sup>, die später Dichtebestimmungen von Zirkoniumhydriden ausführten, erreichten die Zusammensetzung 65·8 Atomproz. Wasserstoff.

Als Ausgangsmaterial für die jetzt untersuchten Hydride wurde metallisches Zirkonium verwendet, das von DE BOER hergestellt war. Es enthielt ausser Hafnium keine Verunreinigungen. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle waren  $a = 3\cdot229 \text{ \AA}$  und  $c = 5\cdot141 \text{ \AA}$  ( $\frac{c}{a} = 1\cdot592$ ). Der kürzeste Zentrumsabstand zwischen zwei Zirkoniumatomen wird demnach  $3\cdot175 \text{ \AA}$ , was einem Wirkungsradius der Zirkoniumatome von  $1\cdot59 \text{ \AA}$  entspricht.

Die Zirkoniumhydridpräparate zeigten sich bei der röntgenographischen Untersuchung als äusserst inhomogen. Trotzdem gelang es die Lagen der Homogenitätsgebiete der intermediären Phasen mit ziemlich grosser Sicherheit festzustellen.

Die grössten beobachteten Dimensionen der Zirkoniumphase ( $\alpha$ ) waren  $a = 3\cdot247 \text{ \AA}$  und  $c = 5\cdot173 \text{ \AA}$  ( $\frac{c}{a} = 1\cdot593$ ). Die entsprechende Zusammensetzung dürfte etwa 5 Atomproz. Wasserstoff sein. Es ist aber gar nicht unmöglich, dass die Löslichkeit noch viel grösser sein kann.

In der Nähe von 33 Atomproz. Wasserstoff existiert eine Phase ( $\gamma$ ), in welcher die Metallatome auch ein hexagonales Gitter dichtester Kugelpackung bilden. Die Dimensionen zeigen ziemlich kleine Variationen, nämlich von  $a = 3\cdot335 \text{ \AA}$ ,  $c = 5\cdot453 \text{ \AA}$  bis  $a = 3\cdot339 \text{ \AA}$ ,  $c = 5\cdot455 \text{ \AA}$ . Ob ein Zusammenhang zwischen dieser  $\gamma$ -Phase und der  $\alpha$ -Phase besteht, ist schwer zu entscheiden. Die Tatsache, dass keine hexa-

1) A. SIEVERTS u. E. ROELL, Z. anorg. Ch. 153, 289. 1926. 2) A. SIEVERTS und A. GOTTA, Z. anorg. Ch. 187, 155. 1930.

gonale Phase mit Dimensionen zwischen denen der oben genannten  $\alpha$ -Phase bei etwa 5 Atomproz. und denen der  $\gamma$ -Phase bei etwa 33 Atomproz. beobachtet wurde, spricht aber für ein wenigstens bei gewissen Temperaturen existierendes Zweiphasengebiet zwischen  $\alpha$  und  $\gamma$ . Auch scheint es, als ob zwischen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Phase bei hohen Temperaturen eine Phase ( $\beta$ ) mit flächenzentriert kubischem Metallatomgitter liege. Ein Präparat mit 9.0 Atomproz. Wasserstoff, das bei einer etwas höheren Temperatur als die anderen ( $1050^\circ$  statt höchstens  $1000^\circ$  für die anderen) hergestellt war, zeigte nämlich schwache Linien, die einer solchen Struktur entsprachen. Die Dimensionen ( $a = 4.664 \text{ \AA}$ ) machten eine Wasserstoffkonzentration von etwa 20 Atomproz. und also eine Formel von ungefähr  $Zr_4H$  wahrscheinlich. Es ist also nicht unmöglich, dass hier eine mit  $Fe_4N$  und  $Mn_4N$  analoge Phase existiert, die einen Zusammenhang zwischen  $\alpha$  und  $\gamma$  wenigstens bei gewissen Temperaturen unterbricht. Diese Phase, die hier mit  $\beta$  bezeichnet wird, könnte dann vielleicht in Analogie mit den Verhältnissen in den Systemen  $Fe-N$  und  $Mn-N$  die Existenz einer flächenzentriert kubischen Hochtemperaturmodifikation von Zirkonium andeuten.

Bei ungefähr 50 Atomproz. Wasserstoff existiert eine Phase ( $\delta$ ) mit flächenzentriert kubischem Metallatomgitter. Eine Variation in der Länge der Kubuskante von  $4.765 \text{ \AA}$  bis  $4.768 \text{ \AA}$  wurde beobachtet. Die  $\delta$ -Linien eines Präparates mit 55.6 Atomproz. Wasserstoff sind in der Tabelle 2. zusammengestellt.

Tabelle 2. Pulverphotogramm der  $\delta$ -Phase im System  $Zr-H$ .  
*Fe-K-Strahlung.*

I. beob.	Strahlung	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.	$\beta$	111	0.101	0.1014
st.	$\alpha$	111	0.1225	0.1233
s.	$\beta$	200	0.135	0.1351
m.	$\alpha$	200	0.1645	0.1644
s.	$\beta$	220	0.269	0.2703
st.	$\alpha$	220	0.3275	0.3287
s. +	$\beta$	311	0.3715	0.3716
s.	$\beta$	222	0.405	0.4054
st.	$\alpha$	311	0.452	0.4520
st.	$\alpha$	222	0.493	0.4931
s.	$\beta$	331	0.642	0.6419
s.	$\alpha$	400	0.657	0.6574
s.	$\beta$	420	0.676	0.6757
st.	$\alpha_1$	331	0.780	0.7801
st.	$\alpha_2$	331	0.783	0.7830
st.	$\alpha$	420	0.8225	0.8218



Die Konstanten der quadratischen Form waren: für  $Fe-K_{\alpha_1}$ -Strahlung 0.041058, für  $Fe-K_{\alpha_2}$ -Strahlung 0.041211 und für  $Fe-K_{\beta}$ -Strahlung 0.033784. Die Kantenlänge wird in diesem Falle 4.768 Å.

Das wasserstoffreichste von den bei dieser Untersuchung hergestellten Präparaten mit 65.5 Atomproz. Wasserstoff ergab nur Linien einer Phase ( $\epsilon$ ), wo die Metallatome ein flächenzentriert tetragonales Gitter bildeten. Die Daten der Photogramme dieses Präparates sind in der Tabelle 3 enthalten.

Tabelle 3. Pulverphotogramm der  $\epsilon$ -Phase im System Zr-H.  
 $Fe-K$ -Strahlung.

I. beob.	Strahlung	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
m.	$\beta$	111	0.099	0.1014
st.	$\alpha$	111	0.121	0.1233
m.	$\alpha$	200	0.150	0.1517
s.	$\alpha$	002	0.188	0.1897
s.s.	$\beta$	220	0.2485	0.2498
s.	$\beta$	202	0.2795	0.2810
st.	$\alpha$	220	0.303	0.3034
st.	$\alpha$	202	0.3405	0.3414
s.	$\beta$	311	0.3505	0.3512
s.s.	$\beta$	222	0.405	0.4059
s.s.	$\beta$	113	0.4135	0.4137
st.	$\alpha$	311	0.426	0.4267
st.	$\alpha$	222	0.492	0.4931
m.	$\alpha$	113	0.5025	0.5027
s., br.	$\beta, \alpha$	$\beta$ 331, $\alpha$ 400	0.603	0.6010 0.6069
s.s.	$\beta$	420, 004	0.6235	0.6244 0.6245
s.	$\beta$	313	0.6635	0.6635
st.	$\alpha$	331	0.730	0.7301
m.	$\alpha$	420, 004	0.758	0.7586 0.7587
s.s.	$\beta$	422	0.7795	0.7805
s.	$\alpha$	402	0.797	0.7966
st.	$\alpha$	313	0.806	0.8061
m.	$\alpha$	204	0.9105	0.9104
st.	$\alpha$	422	0.9475	0.9483

Die Konstanten der tetragonalen quadratischen Form waren:

Strahlung	A	B
$Fe-K_{\alpha}$	0.03793	0.04742
$Fe-K_{\beta}$	0.03122	0.03903

Die Längen der flächenzentriert tetragonalen Achsen berechnen sich hieraus zu  $a=4.964$  Å und  $c=4.440$  Å. Das Achsenverhältnis  $\frac{c}{a}$  wird = 0.894.

Was die Einlagerung der Wasserstoffatome in die Metallgitter der  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Phasen betrifft, so kommt man aus denselben Gründen wie bei den Titanhydriden zu dem Schluss, dass sie nicht in den grössten Zwischenräumen der Metallatomgitter liegen können. Geht man von GOLDSCHMIDTS Gedankengang aus, dass verschiedenartige Atome miteinander Kontakt haben müssen, so bekommen nämlich die Wasserstoffatome, wenn sie in den grössten Lücken liegen, auch hier Radien von mehr als  $0.7 \text{ \AA}$ . In den zweitgrössten Lücken bekommt man Radienwerte von derselben plausiblen Grössenordnung wie bei den Titanhydriden. Auch bei den Zirkoniumhydriden sind also die Wasserstoffatome derart eingelagert, dass sie in der ersten Sphäre vier Metallatome koordinieren. Unter dieser Voraussetzung wird der Wasserstoffatomradius in der  $\gamma$ -Phase bei 33 Atomproz. gleich  $0.46 \text{ \AA}$  und in der  $\delta$ -Phase bei 50 Atomproz. gleich  $0.48 \text{ \AA}$ .

Die tetragonale  $\varepsilon$ -Phase entspricht wahrscheinlich der Formel  $\text{ZrH}_2$ ; die Zusammensetzung 65.5 Atomproz. Wasserstoff, bei der nur Linien dieser Phase gefunden wurden, liegt ja sehr nahe dieser Formel. Aus den Intensitätsverhältnissen der Reflexe ist es hier wie bei den übrigen vorliegenden Hydriden nicht möglich, Schlüsse bezüglich der Lagerung der Wasserstoffatome zu ziehen. Man könnte vermuten, dass es sich hier um eine Phase handle, die der  $\beta$ -Phase im System  $\text{Ti-H}$  bei demselben Wasserstoffgehalt analog ist, wo aber die kubische Symmetrie durch eine ziemlich geringe Deformation herabgesetzt wäre. Jedoch ist es wahrscheinlicher, dass die  $\varepsilon$ -Phase dem von v. STACKELBERG<sup>1)</sup> untersuchten Thoriumcarbid  $\text{ThC}_2$  analog ist. Erstens sind die Achsenverhältnisse sehr nahe gleich. Für  $\text{ThC}_2$  fand v. STACKELBERG das Achsenverhältnis 0.903, während die  $\varepsilon$ -Phase den Wert 0.894 zeigte. Auch die relativ kleine Volumendifferenz zwischen der  $\delta$ - und  $\varepsilon$ -Phase deutet auf eine Lagerung der Wasserstoffatome analog der wahrscheinlichsten Lagerung der Kohlenstoffatome in  $\text{ThC}_2$ .

Die wahrscheinlichste  $\text{ThC}_2$ -Struktur kann als eine tetragonal deformierte Kochsalzstruktur aufgefasst werden, wo die Metalloidatome durch  $\text{C}_2$ -Gruppen<sup>2)</sup> vertreten sind. Die Verbindungslinie zwischen den zwei C-Atomen einer Gruppe steht senkrecht zur c-Achse

<sup>1)</sup> M. v. STACKELBERG, Z. physikal. Ch. (B) 9, 437. 1930. <sup>2)</sup> v. STACKELBERG nimmt an, dass  $\text{ThC}_2$  und die Carbide der Formel  $\text{MC}_2$  von La, Ce, Pr, Nd in Analogie mit  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$  und  $\text{BaC}_2$  aus Ionengittern aufgebaut sind. Die metallischen Eigenschaften jener Carbide machen wohl eine solche Annahme ziemlich zweifelhaft.

und bildet wahrscheinlich  $45^\circ$  mit den Basiskanten der flächenzentrierten Elementarzelle.

Wäre die Struktur der  $\epsilon$ -Phase eine deformierte Fluoritstruktur, so würde wahrscheinlich das Elementarvolumen, wenn man von der  $\delta$ - zur  $\epsilon$ -Phase übergeht, etwa ebenso viel wachsen wie das Elementarvolumen der  $\beta$ -Phase im System  $Ti-H$ , wenn man von 50 bis 66.7 Atomproz. Wasserstoff geht. Für diese  $\beta$ -Phase ist das Elementarvolumen bei 50 Atomproz. gleich etwa  $85.3 \text{ \AA}^3$ . Das grösste beobachtete Elementarvolumen der  $\beta$ -Phase beträgt  $88.7 \text{ \AA}^3$  und wurde in dem Präparat mit 62.4 Atomproz. Wasserstoff gefunden. Die Zusammensetzung der  $\beta$ -Phase dürfte ein wenig höher sein, da auch einige schwache Linien von wasserstoffärmeren Phasen sichtbar waren. Der Zuwachs von  $3.4 \text{ \AA}^3$  ist viel grösser als die Differenz der Elementarvolumina der  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Phase im System  $Zr-H$ , wo die Zunahme im Wasserstoffgehalt mindestens ebenso gross ist. Das Elementarvolumen ist nämlich für die  $\delta$ -Phase gleich  $108.2 \text{ \AA}^3$  und für die  $\epsilon$ -Phase gleich  $109.4 \text{ \AA}^3$ , also eine Differenz von nur  $1.2 \text{ \AA}^3$ . Diese kleine Zunahme spricht in der Tat für eine  $ThC_2$ -Struktur bei  $ZrH_2$ . Es ist nämlich sehr wahrscheinlich, dass in den  $H_2$ -Gruppen die Elektronenhüllen der beiden Wasserstoffatome teilweise zusammengeschmolzen sind, so dass die Gruppe viel weniger Platz als zwei Atome einnimmt. Werden solche Gruppen in den grössten Lücken des Zirkoniumgitters untergebracht, so wird diese Struktur wahrscheinlich nicht viel voluminöser sein als die unvollständige Fluoritstruktur der  $\delta$ -Phase, wo einfache Wasserstoffatome in den zweitgrössten Lücken plaziert sind.

Die von den Heterogenitäten der Präparate verursachten ziemlich grossen Unsicherheiten bei der Festlegung der, einem gewissen Elementarvolumen entsprechenden, Wasserstoffkonzentration, verringern natürlich den Wert der obigen Diskussion. Es muss jedoch hervorgehoben werden, dass die  $ThC_2$ -Struktur alle beobachteten Erscheinungen am besten erklärt und darum bis auf weiteres als die für  $ZrH_2$  wahrscheinlichste Struktur angesehen werden muss.

Um zu prüfen, ob die  $H_2$ -Gruppen wahrscheinliche Dimensionen besitzen, hat der Verfasser sie als einen, aus zwei teilweise zusammengeschmolzenen sphärischen Atomen bestehenden, Rotationskörper angesehen. Die Sphärenradien und Zentrumabstände sind unter der Annahme berechnet, dass der Rotationskörper in Kontakt mit den sechs umgebenden Zirkoniumatomen steht, die als Sphären mit einem

Radius von  $1.59 \text{ \AA}$  betrachtet sind. Der Radius der Sphären bekommt dann einen Wert von  $0.63 \text{ \AA}$  und ihr Zentrumabstand wird  $0.73 \text{ \AA}$ . Die Grössenordnung dieser beiden Werte ist sehr plausibel. Es mag bemerkt sein, dass für den Kernabstand in einem  $H_2$ -Molekül aus den aus Bandenspektren berechneten molekularen Trägheitsmomenten ein Wert von  $0.75 \text{ \AA}$  erhalten wird.

### Das System Vanadin—Wasserstoff.

Messungen der Wasserstoffdrucke von Vanadinhydriden sind von KIRSCHFELD und SIEVERTS<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Die Isothermen zeigten keine waagerechten Teile. Die höchste erhaltene Wasserstoffkonzentration betrug 41.9 Atomproz.

Das bei vorliegender Untersuchung als Ausgangsmaterial verwendete Vanadinpulver war durch Reduktion von Vanadintrichlorid mit Natrium nach der Methode von LELY und HAMBURGER (loc. cit.) hergestellt. Analysen zeigten 96.8 Gewichtsproz. V; der Rest bestand wahrscheinlich aus Sauerstoff. Die Wasserstoffgehalte wurden immer für die vorhandene Menge metallischen Vanadins berechnet, unter der Voraussetzung, dass die ganze Sauerstoffmenge als VO gebunden war.

Unter gewissen Umständen wurden bei der Herstellung der Vanadinhydride sehr grosse Reaktionsgeschwindigkeiten bei Zimmertemperatur gefunden, die nie früher beobachtet waren. Um eine unvollständige Hydrierung zu erzielen, wurde nach Abpumpen aller Gase bei  $1100^\circ$  eine kleine Wasserstoffmenge in das Reaktionsgefäss hineingelassen. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die Verbindung mit der Wasserstoffbürette geöffnet, wobei es sich zeigte, dass Wasserstoff entsprechend 13 Atomproz. absorbiert worden war. Kaum war aber die für die Ablesung notwendige Einstellung eines Wasserstoffdruckes von 1 Atm. ausgeführt worden, als eine sehr schnelle Wasserstoffabsorption bei Zimmertemperatur begann. Nach 1 Stunde betrug die totale absorbierte Wasserstoffmenge 37 Atomproz. und nach 5 Stunden 50 Atomproz. Damit war offenbar die Sättigungsgrenze erreicht worden. Das System wurde jetzt bei Zimmertemperatur evakuiert, wobei schnell wieder Wasserstoff abgegeben wurde. Nach 2 Stunden wurden nur noch geringe Mengen abgegeben. Das System wurde dann 10 Stunden unter Vakuum gelassen, wonach es sich zeigte, dass die Wasserstoffkonzentration bis 32 Atomproz. gesunken war.

<sup>1)</sup> L. KIRSCHFELD und A. SIEVERTS, Z. Elektrochem. **36**, 123. 1930.

Ein neuer Versuch unter gleichen Umständen gab ein ganz analoges Resultat. Bei 1100° wurde dieselbe begrenzte Wasserstoffmenge eingelassen. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur zeigte es sich, dass 13·8 Atomproz. Wasserstoff absorbiert waren. Die heftige Absorption bei Zimmertemperatur begann sofort nach der Herstellung von Atmosphärendruck, und nach 20 Minuten entsprach die totale absorbierte Wasserstoffmenge 37 Atomproz. Nach 1 Stunde war die Absorption beinahe beendet. Nach 18 Stunden betrug die aufgenommene Wasserstoffmenge 47 Atomproz.

Da es sich beim ersten Versuch zeigte, dass 40 % der Wasserstoffmenge in kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgegeben wurden, konnte man vermuten, dass die gesättigten Hydride beim Liegen an der Luft auch leicht Wasserstoff verlieren würden. Es zeigte sich auch, dass ein Präparat, das vor 2 Jahren von Herrn Dr. HALBERSTADT hergestellt worden war und damals 41·9 Atomproz. Wasserstoff enthielt, jetzt die ganze Wasserstoffmenge verloren hatte. Um zu prüfen wie schnell Wasserstoff in der Luft abgegeben wird, wurde das Präparat mit 47 Atomproz. Wasserstoff nach 23tägiger Aufbewahrung im offenen Gefäß analysiert. Die Analyse zeigte unveränderten Wasserstoffgehalt. Bei Zimmertemperatur wurde danach von diesem Präparat auch beim Abpumpen kein Wasserstoff abgegeben. Die Ursache, warum hier der Wasserstoff fester als beim ersten Präparat gebunden war, ist vielleicht als eine durch die Einwirkung der Luft verursachte Inaktivierung zu bezeichnen.

Offenbar ist das Verhalten der Vanadinhydride sehr schwer vorauszusehen und durch bisher unkontrollierbare Reaktionshemmungen und Aktivierungen geregelt. Dies gilt übrigens mehr oder weniger bei allen untersuchten Hydriden. Wie aus dem nächsten Abschnitt hervorgeht, sind bei den Tantalhydriden ganz ähnliche, aber nicht so ausgeprägte Erscheinungen beobachtet worden.

Die Röntgenuntersuchungen der Vanadinhydride wurden wie bei den Titanhydriden mit *Cu-K*-Strahlung und Papierfilter ausgeführt. Für die Kantenlänge des raumzentrierten Elementarkubus des Vanadins wurde eine Länge von 3·011 Å gefunden. Die Photogramme der verschiedenen Hydridpräparate konnten aber infolge schwacher und diffuser Linien nicht gedeutet werden. Die Vanadinphase zeigte aber keine Gittererweiterung. Eine Löslichkeit von Wasserstoff in Vanadin war also nicht möglich nachzuweisen. Das Auftreten von neuen Linien zeigte die Existenz von intermediären Hydridphasen.



### Das System Tantal—Wasserstoff.

Von SIEVERTS und BERGNER<sup>1)</sup> wurden schon 1911 Druckmessungen an Tantalhydriden ausgeführt. Die höchste beobachtete Wasserstoffkonzentration betrug 43·3 Atomproz. SIEVERTS und GOTTA<sup>2)</sup>, die später an Tantalhydriden Dichtebestimmungen ausgeführt haben, erhielten 43·2 Atomproz. als höchsten Wasserstoffgehalt.

Als Ausgangsmaterial wurden bei vorliegender Untersuchung feine Feilspäne von Tantaldraht, der von Siemens & Halske geliefert war, verwendet. Pulverphotogramme des im Vakuum bei 1100° entgasten Präparates ergaben eine Kantenlänge des raumzentrierten Elementarkubus von 3·298 Å.

Auch bei der Herstellung der Tantalhydridpräparate trat unter Umständen lebhaft Wasserstoffabsorption bei Zimmertemperatur ein. Wie bei den Vanadinhydriden wurde ein solches Verhalten nur dann beobachtet, wenn erst bei hohen Temperaturen eine ganz kleine Wasserstoffmenge ins Reaktionsgefäß eingelassen worden war. Die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Mengen und die dabei beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten waren kleiner als bei Vanadin. Dies kann jedoch dadurch verursacht sein, dass das Ausgangsmaterial bei Vanadin feiner verteilt war als bei Tantal. Die höchste erhaltene Wasserstoffkonzentration von 47·3 Atomproz. wurde in einem hauptsächlich bei Zimmertemperatur hydrierten Präparat gefunden.

Die grösste Kantenlänge der Tantalphase ( $\alpha$ ), die in den Hydridpräparaten gefunden wurde, betrug 3·354 Å. Wasserstoff löst sich also in ziemlich grosser Menge in der  $\alpha$ -Phase. Die der genannten Kantenlänge entsprechende Wasserstoffkonzentration dürfte etwa 12 Atomproz. sein.

In der ersten intermediären Hydridphase ( $\beta$ ), die bei etwa 33 Atomproz. Wasserstoff homogen ist, bilden die Metallatome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung. In den drei Systemen  $Ti-H$ ,  $Zr-H$  und  $Ta-H$  kommt also dieses Metallatomgitter bei derselben Zusammensetzung wieder. Auch hier muss man aus Raumerfüllungsgründen annehmen, dass die Wasserstoffatome so plaziert sind, dass sie vier Metallatome in der ersten Sphäre tetraedrisch koordinieren.

Die Tabelle 4 zeigt die Linien der  $\beta$ -Phase, wie sie in Photogrammen eines Präparates mit 17·4 Atomproz. Wasserstoff gemessen wurden. Sie waren hier am schärfsten aber ziemlich schwach. Die gleichzeitig auftretenden Linien der  $\alpha$ -Phase sind nicht mitgenommen.

<sup>1)</sup> A. SIEVERTS und A. BERGNER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 2394. 1911.

<sup>2)</sup> A. SIEVERTS und A. GOTTA, Z. anorg. Ch. 187, 155. 1930.

Tabelle 4. Pulverphotogramm der  $\beta$ -Phase im System  $Ta-H$ .  
 $Fe-K$ -Strahlung.

I. beob.	Strahlung	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
s.	$\alpha$	100	0.131	0.1302
s.	$\alpha$	002	0.1555	0.1548
st.	$\alpha$	101	0.1675	0.1689
s.	$\alpha$	102	0.2855	0.2850
s.s.	$\beta$	110	0.3225	0.3210
s. +	$\alpha$	110	0.3915	0.3906
s.s.	$\beta$	112	0.4495	0.4482
s.s.	$\beta$	201	0.461	0.4598
s. +	$\alpha$	103	0.478	0.4785
m.	$\alpha$	112	0.5455	0.5454
s. +	$\alpha$	201	0.5590	0.5595
s.s.	$\alpha$	004	0.6190	0.6192
s.s.	$\alpha$	202	0.6775	0.6756
s.s.	$\alpha$	104	0.748	0.7494
s.s.	$\beta$	211	0.780	0.7812
s.	$\alpha$	203	0.868	0.8691
s.s.	$\alpha$	210	0.9095	0.9114
s.	$\alpha_1$	211	0.947	0.9487
s.	$\alpha_2$	211	0.951	0.9528

Die berechneten  $\sin^2 \frac{\theta}{2}$ -Werte gründen sich auf folgenden Konstanten der hexagonalen quadratischen Form:

Strahlung	A	B
$Fe-K_{\alpha}$	0.1302	0.0387
$Fe-K_{\beta}$	0.1070	0.0318

Diese Konstanten geben die Dimensionen  $a=3.094 \text{ \AA}$  und  $c=4.923 \text{ \AA}$   $\left( \frac{c}{a} = 1.591 \right)$  für die hexagonale Elementarzelle. In allen Präparaten, wo die  $\beta$ -Phase gefunden wurde, zeigte sie diese Dimensionen. Das Homogenitätsgebiet ist also wahrscheinlich klein.

In Photogrammen eines Präparates mit 40 Atomproz. Wasserstoff traten ziemlich starke Linien einer neuen Phase ( $\gamma$ ) auf, und in Photogrammen von einem Präparat mit 47.3 Atomproz. Wasserstoff waren diese Linien sehr stark, während die Linien der  $\beta$ -Phase beinahe verschwunden waren. Das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase liegt also wahrscheinlich bei ungefähr 50 Atomproz. Wasserstoff.

Die Linien der  $\gamma$ -Phase bilden Gruppen, welche sehr nahe den Lagen der Reflexe eines raumzentriert kubischen Gitters entsprechen. Das Metallatomgitter der  $\gamma$ -Phase ist darum wahrscheinlich mit einem solchen Gitter verwandt, und Versuche wurden ausgeführt, die Struk-

tur als eine deformierte raumzentriert kubische Struktur zu deuten. Es zeigte sich dabei, dass man die Photogramme gut deuten konnte unter der Annahme, dass dieses kubische Gitter teils in der Richtung einer Flächendiagonale  $[110]$  des raumzentrierten Elementarkubus um 0.49 % zusammengedrückt ist und teils in der Richtung der senkrecht auf dieser Diagonale stehenden tetragonalen Achse um 1.0 % ver-

Tabelle 5. Pulverphotogramm der  $\gamma$ -Phase im System  $Ta-II$ .  
 $Fe-K$ -Strahlung.

I. beob.	I. ber.	Strahlung	$hkl$	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ beob.	$\sin^2 \frac{\theta}{2}$ ber.
m.	—	$\beta$	111	0.133	0.1320
	—	$\beta$	200		0.1329
st.	14.8	$\alpha$	111	0.161	0.1606
	3.7	$\alpha$	200		0.1615
m.	3.7	$\alpha$	020	0.164	0.1636
s.	—	$\beta$	002	0.261	0.2608
s.	—	$\beta$	220	0.268	0.2674
m.	1.7	$\alpha$	002	0.318	0.3170
st.	3.4	$\alpha$	220	0.326	0.3251
s.	—	$\beta$	202	0.396	0.3937
s.	—	$\beta$	022		0.3953
s.	—	$\beta$	311	0.398	0.3979
s.	—	$\beta$	131	0.402	0.4010
st.	2	$\alpha$	202	0.4805	0.4785
st.	2	$\alpha$	022		0.4806
st.	4	$\alpha$	311	0.484	0.4836
st.	4	$\alpha$	131	0.489	0.4878
s.	—	$\beta$	222	0.530	0.5282
	—	$\beta$	400		0.5317
st., br.	4	$\alpha$	222	0.6435	0.6421
	1	$\alpha$	400		0.6461
m.	—	$\beta$	113	0.6545	0.6536
	1	$\alpha$	040		0.6544
s.	—	$\beta$	420	0.666	0.6662
	—	$\beta$	331		0.6669
s.s.	—	$\beta$	240	0.670	0.6708
st.	2.6	$\alpha_1$	113	0.7935	0.7934
st.	1.4	$\alpha_2$	113	0.7965	0.7969
st.	1.3	$\alpha_1$	420	0.8095	0.8085
	2.6	$\alpha_1$	331		0.8096
	0.7	$\alpha_2$	420		0.8120
st.	1.4	$\alpha_2$	331	0.8135	0.8131
	1.3	$\alpha_1$	240		0.8147
m.	0.7	$\alpha_2$	240	0.817	0.8182
m., br.	—	$\beta$	313	0.921	0.9195
	—	$\beta$	133		0.9226
	—	$\beta$	422		0.9270
m., br.	—	$\beta$	511	0.930	0.9296
	—	$\beta$	242		0.9316
s., br.	—	$\beta$	151	0.9395	0.9389
st.	2	$\alpha$	402	0.9615	0.9631
st.	2	$\alpha$	042	0.970	0.9714

längert ist. Die hierdurch entstehende Elementarzelle wird nicht rechtwinklig, aber man kann das Gitter auf rechtwinklige Koordinaten beziehen, wenn man eine Achsentransformation zu rhombisch allseitig flächenzentrierenden Achsen ausführt. In der Tabelle 5 sind bei der Indizierung diese Achsen benutzt.

Die Konstanten der rhombischen quadratischen Form wurden:

Strahlung	A	B	C
$Fe-K_{\alpha_1}$	0.04032	0.04084	0.07915
$Fe-K_{\alpha_2}$	0.04050	0.04102	0.07948
$Fe-K_{\beta}$	0.03323	0.03362	0.06520

Die Dimensionen der flächenzentriert rhombischen Elementarzelle werden demnach:  $a = 4.811 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.781 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.434 \text{ \AA}$ . Das Achsenverhältnis  $a:b:c = 1.4010:1.3923:1$ , das nahe gleich  $\sqrt{2}:\sqrt{2}:1$  ist, zeigt die Verwandtschaft mit dem raumzentriert kubischen Gitter. Um die Grösse der Deformation besser zu sehen, denken wir uns das Metallatomgitter aus raumzentrierten Parallelepipeden aufgebaut, deren Basisfläche ein Rhombus mit beinahe rechten Winkeln ist. Der spitze Winkel des Rhombus wird  $89.65^\circ$  und die Seitenflächen haben die Länge  $\sqrt{\frac{a^2 + b^2}{2}} = 3.391 \text{ \AA}$ . Senkrecht zu dieser Basisfläche steht die Höhe von der Länge  $c = 3.434 \text{ \AA}$ . Man sieht also, dass die Deformation sehr gering ist. In Fig. 1 ist eine derartige Zelle gezeichnet.

Es ist jetzt anzunehmen, dass die Wasserstoffatome in den grössten Lücken dieses Metallatomgitters eingelagert sind, wo sie sehr plausible Radienwerte bekommen. In einem raumzentriert kubischen Metallatomgitter würden sie dabei in der Lage  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$  und mit dieser gleichwertigen Lagen verteilt sein. Bei der wahrscheinlichen Zusammensetzung der  $\gamma$ -Phase mit 50 Atomproz. Wasserstoff enthält jede raumzentrierte Zelle zwei Wasserstoffatome. Die gleichförmigste Verteilung der Wasserstoffatome in den grössten Lücken bekommt

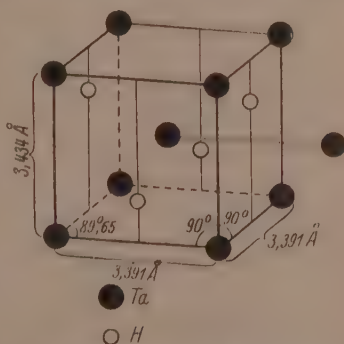


Fig. 1. Schiefwinklige Elementarzelle der  $\gamma$ -Phase im System  $Ta-H$ , gewählt, um die Verwandtschaft des Metallatomgitters mit einem raumzentriert kubischen Gitter zu zeigen.

man, wenn die zwei Atome auf einem zweizähligen raumzentrierten Gitterkomplex verteilt sind und also z. B. die Koordinaten  $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{4})$  und  $(\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4})$  besitzen. Die Symmetrie der ganzen Struktur wird dadurch tetragonal. Denkt man sich das Metallatomgitter in Fig. 1 kubisch, so entsprechen die eingezeichneten Wasserstoffatome diesen Lagen. Man sieht, dass jedes Wasserstoffatom tetraedrisch von vier Metallatomen in gleichen Abständen umgeben ist.

Im vorhandenen deformierten Gitter sind die entsprechenden Wasserstoffatomlagen am wahrscheinlichsten. Die Koordinate der Atome bezogen auf die flächenzentriert rhombischen Achsen werden dann:

$$\begin{array}{l} 4 \text{ Ta: } 000 \qquad \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \qquad \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \qquad 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 4 \text{ H : } \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \qquad \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \qquad \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \qquad \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \end{array}$$

Diese Struktur ist in der Raumgruppe  $I_7$  möglich. Auch hier wird jedes Wasserstoffatom von vier Metallatomen in gleichen Abständen umgeben. Dieser Abstand wird 1.901 Å. Rechnet man mit einem Tantalatomradius (12-Koordination) von 1.45 Å, so wird der Wasserstoffatomradius 0.45 Å, ein Wert, der in bester Übereinstimmung mit den bei den Ti- und Zr-Hydriden gefundenen Werten steht.

Die Struktur der  $\gamma$ -Phase ist viel kompakter als die der vorhergehenden  $\beta$ -Phase; das Volumen für ein Metallatom wird 19.75 Å<sup>3</sup> gegen 20.41 Å<sup>3</sup> für die  $\beta$ -Phase. Eine Folge davon muss sein, dass die Dichte der Tantalhydride, die bei Zusammensetzungen von 0 bis ungefähr 33 Atomproz. Wasserstoff mit wachsendem Wasserstoffgehalt sinkt, dann von 33 bis 50 Atomproz. wieder wachsen muss. Die Dichte der reinen Tantalphase berechnet sich aus den Röntgen-  
daten zu 16.69, die Dichte der  $\beta$ -Phase bei 33 Atomproz. wird 14.72 und die Dichte der  $\gamma$ -Phase bei 50 Atomproz. wird 15.25. In den dazwischenliegenden Zweiphasengebieten setzt sich natürlich die Dichte aus diesen Werten additiv zusammen. STEVERTS und GORTA (loc. cit.) haben, wie erwähnt, Dichtebestimmungen von Tantalhydriden ausgeführt, aber ihre Werte geben nur ein Sinken der Dichte innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebietes von 0 bis 43.2 Atomproz. Wasserstoff an. Der Verfasser hat aber für die Ti- und Zr-Hydride so grosse Abweichungen zwischen den gemessenen und den röntgenographisch berechneten Dichten gefunden, dass die Tatsache, dass das Minimum der Dichte bei 33 Atomproz. nicht beobachtet ist, als belanglos angesehen werden kann. Die Abweichungen sind wohl hauptsächlich auf die Inhomogenitäten der Präparate zurückzuführen.



## Allgemeine Betrachtungen.

In Fig. 2 sind die Lagen der Homogenitätsgebiete der Phasen in den Systemen  $Ti-H$ ,  $Zr-H$  und  $Ta-H$  ganz schematisch wiedergegeben. Es muss betont werden, dass infolge der Heterogenitäten der Präparate die Ausdehnung der Homogenitätsgebiete sehr unsicher ist. Dass die Phasen irgendwo innerhalb der gestrichelten Gebiete bei irgendeiner Temperatur existieren, kann aber doch als festgestellt angesehen werden. Auf den Ordinaten sind keine Temperaturen angegeben, da wir von den Temperaturgrenzen der verschiedenen Homo-

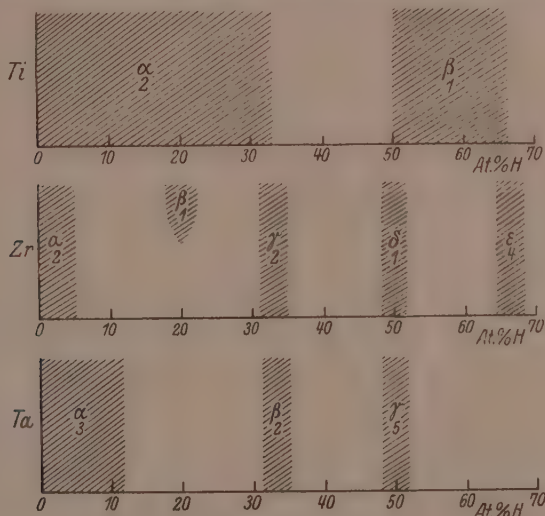


Fig. 2. Approximative Lagen der Homogenitätsgebiete der Phasen in den Systemen  $Ti-H$ ,  $Zr-H$  und  $Ta-H$ . Die Zahlen geben den Typus des Metallatomgitters an und bedeuten: 1. flächenzentriert kubisch; 2. hexagonale dichteste Kugelpackung; 3. raumzentriert kubisch; 4. flächenzentriert tetragonal, aber nahe flächenzentriert kubisch; 5. flächenzentriert rhombisch aber sehr nahe raumzentriert kubisch.

genitätsgebiete nichts wissen. Ganz besonders muss hervorgehoben werden, dass im System  $Zr-H$  die  $\gamma$ -Phase eine Fortsetzung der  $\alpha$ -Phase sein kann. Es scheint aber als ob wenigstens bei hohen Temperaturen die  $\beta$ -Phase sich zwischen diese beiden Phasen einschleibt.

In jedem von den drei Systemen  $Ti-H$ ,  $Zr-H$  und  $Ta-H$  kann man für die Phasen mit den Wasserstoffkonzentrationen 33 bzw. 50 Atomproz. den Wasserstoffatomradius berechnen. Tabelle 6 gibt eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte wieder.

Tabelle 6. Wasserstoffatomradius bei verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen.

System	Wasserstoffatomradius in Å bei	
	33 Atomproz. H	50 Atomproz. H
<i>Ti-H</i>	0.43	0.45
<i>Zr-H</i>	0.46	0.48
<i>Ta-H</i>	0.40	0.45
<i>Pd-H</i>	0.37	—
<i>Cu-H</i>	—	0.45

Für  $Pd_2H$  und  $CuH$  berechnete Radienwerte sind auch mit aufgenommen. Sie stützen sich auf die Messungen von HANAWALT<sup>1)</sup> bzw. MÜLLER und BRADLEY<sup>2)</sup>. Für  $Pd_2H$  ist dabei angenommen, dass die Wasserstoffatome in den einem Fluoritgitter entsprechenden Orten liegen, und für  $CuH$ , dass diese Verbindung Wurtzitstruktur besitzt. Nur unter diesen Annahmen erhält man plausible Radienwerte. Vorausgesetzt wird dabei auch, dass  $CuH$  ein Atomgitter besitzt, was nicht als sicher angenommen werden kann.

Streng genommen kann man nur Radienwerte vergleichen, wenn sie aus Strukturen von analoger Zusammensetzung ermittelt worden sind. Es ist ja ganz klar, dass für ein gewisses System die Radienwerte bei 33 Atomproz. kleiner ausfallen als bei 50 Atomproz. Für die ersteren bekommt man ein Mittel von 0.42 Å und für die letzteren ein Mittel von 0.46 Å. Die für Stickstoff und Kohlenstoff gewöhnlicherweise angegebenen Radienwerte (0.71 bzw. 0.77 Å) beziehen sich auf Strukturen, die 50 Atomproz. Metalloid enthalten und bei Vergleichen mit diesen Werten muss also für Wasserstoff der Wert 0.46 Å verwendet werden.

Es scheint vielleicht als ob bei der Placierung der Wasserstoffatome in den in diesem Aufsatz behandelten Strukturen immer eine solche Lage gewählt worden ist, dass der Wasserstoffatomradius eine Grösse von 0.4 bis 0.5 Å bekommt. In der Tat sind nur solche Lagen gewählt worden, dass der Wasserstoffatomradius nicht einen ganz unwahrscheinlichen Wert bekommt und gleichzeitig die Koordinationszahl so gross wie möglich wird. Die Lagen mit größerem (wenn solche existieren) oder kleinerem Raum als die gewählten gaben immer Radiuswerte, die man ohne weiteres verwerfen konnte. Eine Stütze für die in dieser Weise gewählten Lagen liegt auch darin, dass, wie oben gezeigt wurde, alle die verschiedenen untersuchten Strukturen praktisch denselben Radienwert ergaben.

<sup>1)</sup> J. D. HANAWALT, *Physic. Rev.* **33**, 444. 1929.  
BRADLEY, *J. chem. Soc. London* **1926**, 1669.

<sup>2)</sup> H. MÜLLER und A. J.

Dass die Wasserstoffatome sich nicht immer in die grössten Zwischenräume des Metallatomgitters einlagern, ist, wie schon erwähnt wurde, in Übereinstimmung mit den Anschauungen von V. M. GOLDSCHMIDT. Sie können sich nur in solchen Lagen placieren, wo sie in Kontakt mit den umgebenden Metallatomen stehen können.

### Zusammenfassung.

Röntgenuntersuchungen von den Systemen  $Ti-H$ ,  $Zr-H$ ,  $V-H$  und  $Ta-H$  sind ausgeführt worden.

Das System  $Ti-H$ . Die Titanphase ( $\alpha$ ) löst Wasserstoff bis zu etwa 33 Atomproz., wo die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle auf  $a=3.11 \text{ \AA}$ ,  $c=5.02 \text{ \AA}$  gewachsen sind. Die Wasserstoffatome liegen wahrscheinlich so in den Zwischenräumen des Metallatomgitters, dass sie tetraedrisch von vier Titanatomen umgeben sind.

Die nächste Phase ( $\beta$ ) ist wahrscheinlich homogen zwischen 50 und 66.7 Atomproz. Wasserstoff. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter. Die Kante des Elementarkubus wächst im Homogenitätsgebiet von 4.40 bis 4.46  $\text{\AA}$ . Die Wasserstoffatome der  $\beta$ -Phase liegen wahrscheinlich in solchen Lagen, dass eine mehr oder wenig vollständige Fluoritstruktur gebildet wird.

Das System  $Zr-H$ . Eine Löslichkeit von etwa 5 Atomproz. Wasserstoff in der Zirkoniumphase ( $\alpha$ ) ist nachgewiesen worden. Die Dimensionen der hexagonalen Elementarzelle sind dabei auf  $a=3.25 \text{ \AA}$ ,  $c=5.17 \text{ \AA}$  gewachsen.

Bei etwa 20 Atomproz. Wasserstoff tritt wahrscheinlich die erste intermediäre Phase ( $\beta$ ) auf mit einem flächenzentriert kubischen Metallatomgitter ( $a=4.66 \text{ \AA}$ ).

Bei ungefähr 33 Atomproz. Wasserstoff ist eine Phase ( $\gamma$ ) homogen, in welcher die Metallatome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung bilden ( $a=3.335$  bis  $3.339 \text{ \AA}$ ,  $c=5.453$  bis  $5.455 \text{ \AA}$ ). Die Wasserstoffatome liegen wahrscheinlich derart, dass sie tetraedrisch von vier Zirkoniumatomen umgeben sind. Es scheint nicht unmöglich, dass bei gewissen Temperaturen das Homogenitätsgebiet der  $\gamma$ -Phase mit dem der  $\alpha$ -Phase zusammenhängt.

Das Homogenitätsgebiet der nächsten Phase ( $\delta$ ) liegt bei etwa 50 Atomproz. Wasserstoff. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert kubisches Gitter ( $a=4.765$  bis  $4.768 \text{ \AA}$ ) und die Wasserstoffatome befinden sich wahrscheinlich in Lagen entsprechend einer unvollständigen Fluoritstruktur.

Die wasserstoffreichste Phase ( $\epsilon$ ) ist wahrscheinlich bei 66.7 Atomproz. Wasserstoff homogen. Das Metallatomgitter ist flächenzentriert tetragonal ( $a = 4.964 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.440 \text{ \AA}$ ,  $\frac{c}{a} = 0.894$ ). Die Struktur ist wahrscheinlich analog der früher bekannten Struktur von  $ThC_2$ .

Das System  $V-H$ . Hergestellt wurden Präparate mit bis 50 Atomproz. Wasserstoff. Die Photogramme zeigten das Auftreten von intermediären Hydridphasen, konnten aber wegen Inhomogenitäten der Präparate nicht gedeutet werden.

Das System  $Ta-H$ . Eine Löslichkeit von etwa 12 Atomproz. Wasserstoff in der Tantalphase ( $\alpha$ ) ist nachgewiesen worden, wobei die Kantenlänge der raumzentriert kubischen Elementarzelle auf  $3.35 \text{ \AA}$  wächst.

In der ersten intermediären Phase ( $\beta$ ) bilden die Metallatome ein Gitter hexagonaler dichtester Kugelpackung ( $a = 3.094 \text{ \AA}$ ,  $c = 4.923 \text{ \AA}$ ). Die Wasserstoffatome sind wahrscheinlich so verteilt, dass sie tetraedisch von vier Tantalatomen umgeben sind.

Bei etwa 50 Atomproz. Wasserstoff ist die wasserstoffreichste Phase ( $\gamma$ ) homogen. Die Metallatome bilden ein flächenzentriert rhombisches Gitter ( $a = 4.811 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.781 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.434 \text{ \AA}$ ), das durch eine sehr geringe Deformation aus einem raumzentriert kubischen Gitter abgeleitet werden kann. Die Wasserstoffatome sind wahrscheinlich in den grössten Zwischenräumen dieses Gitters verteilt.

In den Hydridphasen, die 50 Atomproz. Wasserstoff enthalten, ist der Wirkungsradius des Wasserstoffatoms im Mittel  $0.46 \text{ \AA}$ .

Die Herstellung und die nicht röntgenographische Untersuchung der Hydridpräparate ist vom Verfasser im chemischen Institut der Universität Jena ausgeführt worden. Der Verfasser wünscht auch an dieser Stelle dem Direktor dieses Instituts, Herrn Prof. Dr. A. SIEVERTS, für seine wertvollen Ratschläge und sein grosses Interesse bei diesen Arbeiten herzlichst zu danken. In liebenswürdigster Weise wurden von ihm auch die Erfahrungen und instrumentellen Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung des Verfassers gestellt. Auch vielen von den Kollegen im Institut und besonders Herrn Dr. H. BRÜNING spreche ich meinen Dank für wertvolle Hilfe aus.

Stockholm, Institut f. allgem. u. anorg. Chemie d. Universität.  
November 1930.

# Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel — Selen<sup>1)</sup>.

## II. Das Raumgitter des monoklinen Selen (I. Modifikation).

Von

F. Halla, F. X. Bosch und E. Mehl.

(Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 29. 12. 30.)

Die I. monokline Modifikation des Selen wird röntgenographisch untersucht. Aller Wahrscheinlichkeit nach liegt ein Molekelgitter aus  $(Se)_8$ -Molekeln vor.

Selen bildet zwei monokline Modifikationen, die von MITSCHERLICH<sup>1)</sup> und MUTHMANN<sup>2)</sup> kristallographisch untersucht und als I. und II. Modifikation unterschieden worden sind. Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich mit dem Raumgitter der I. Modifikation, die wir zu erhalten suchten, indem wir gesättigte Lösungen von käuflichem rotem Selen in  $CS_2$  abkühlen liessen, unter den ausgeschiedenen Kriställchen geeignete auswählten und in einer Apparatur nach KYROPOULOS<sup>3)</sup> weiterzüchteten. Es zeigte sich jedoch, dass diese Kristalle nicht gut weiterwuchsen. Dagegen schieden sich an den verengten Querschnitten der Apparatur von selbst kleine Keime ab, die sich hinreichend vergrösserten, insbesondere, wenn die Strömungsgeschwindigkeit durch Ausfüllen des Zirkulationsrohres mit Glasperlen herabgesetzt wurde. Zur leichteren Entnahme der erhaltenen Kristalle wurde der Apparat durch Anbringung eines seitlichen Tubus mit eingeriebenem Stöpsel abgeändert, wie dies aus Fig. 1 zu entnehmen ist.

Von den erhaltenen Kristallen besaßen nur sehr wenige paarig-symmetrische Flächen, entsprechend den von GROTH<sup>2)</sup> gegebenen Abbildungen, die übrigen waren Polyeder von etwa 0.5 mm Durchmesser, begrenzt von zahlreichen, gut ausgebildeten, unsymmetrischen Polygonen (Fig. 2). Die Reflexe im Goniometer waren von ausgesprochen metallischem Glanz und zeigten die Signale in vorzüglicher Schärfe. Als Farbe der I. Modifikation wird bei GROTH (loc. cit.)

<sup>1)</sup> Vgl. F. HALLA u. F. X. BOSCH, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 149. 1930.    <sup>2)</sup> Vgl. bei GROTH, Chemische Kristallographie, Bd. I, S. 32 und 33. Engelmann, Leipzig 1916.    <sup>3)</sup> KYROPOULOS, Z. Physik **40**, 618.



orangerot „mit einem nicht sehr ausgesprochenen halbm metallischen Glanz“ angegeben, die II. Modifikation wird als dunkelrot durchscheinend mit ausgesprochen halbm metallischem Glanz bezeichnet. Die kristallographischen Parameter der von uns untersuchten Kristalle stimmen zweifellos mit den für die I. Modifikation angegebenen überein, dagegen treffen für ihr Aussehen die auf die II. Modifikation bezüglichen Angaben viel eher zu.

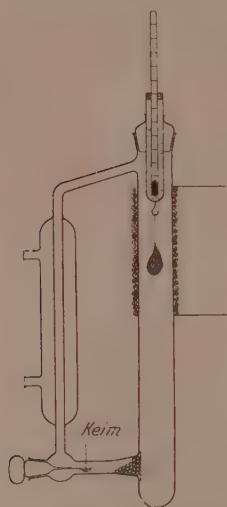


Fig. 1. Kristallzüchtungsapparat nach KYROPOULOS, abgeändert.

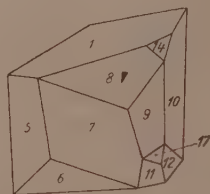


Fig. 2. Kristall von monoklinen Selen, I. Modifikation.

### Goniometrische Vermessung.

Trotz der Fehler unseres Goniometers ist die Übereinstimmung der von uns vermessenen mit den von GROTH angegebenen Flächen-

Tabelle 1.

Flächen bei GROTH	Flächen in Fig. 2 <sup>1)</sup>	Indices	Flächenwinkel	
			GROTH	H., B., M.
$a : m$	4-5	$(2\bar{1}0) : (100)$	$38^{\circ}25'$	$38^{\circ}22'$
$a : c$	1-5	$(001) : (100)$	75 58	76 32
$c : m$	13-1	$(11\bar{1}) : (001)$	67, 25	$67\ 16 \pm 8'$
$c : n$	4-1	$(2\bar{1}0) : (001)$	78 55	78 28
$a : m$	5-13	$(100) : (11\bar{1})$	68 1	$68\ 1 \pm 25'$
$m : o$	13-3	$(11\bar{1}) : (1\bar{1}1)$	55 43.5	55 32
$o : a$	3-5	$(1\bar{1}1) : (100)$	56 17	56
$o : o$	3-8	$(1\bar{1}1) : (111)$	89 54	89 25
$c : o$	1-3	$(001) : (1\bar{1}1)$	55 55	55 48
$n : o$	4-3	$(2\bar{1}0) : (1\bar{1}1)$	29 5	28 46
$n : o$	15-3	$(210) : (1\bar{1}1)$	89 46	89 52

<sup>1)</sup> In der Fig. 2 nur teilweise dargestellt.

winkeln sehr gut, besonders dann, wenn auch die Gegenfläche vermessen und gemittelt werden konnte.

Ausserdem treten an den Kristallen die Flächen (1 1 1), (1 2 1), (1 2 1) und (1  $\bar{2}$  0) auf.

Aus den vorstehenden Flächenwinkeln berechnen sich die Kristallkonstanten

$$a:b:c = 1.669:1:1.640, \beta = 104^\circ 38'$$

in hinreichender Übereinstimmung mit den anderweitig angegebenen Werten

$$1.635:1:1.610, \beta = 104^\circ 2'.$$

Eine Verwechslung mit der II. Modifikation ist also ausgeschlossen. Wie von den angeführten Autoren sind auch von uns in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle Kriställchen von guter Ausbildung angetroffen worden, die sich nicht symmetrisch aufstellen liessen und keine Indizierung gestatteten, was die Arbeit ausserordentlich verzögerte.

#### Bestimmung der Gitterkonstanten und des Elementarkörpers.

Durch Drehkristallaufnahmen ergaben sich die Kantenlängen des Elementarkörpers zu:

$$a = 14.77 \pm 0.08 \text{ \AA},$$

$$b = 8.99 \pm 0.05 \text{ \AA},$$

$$c = 14.62 \text{ \AA}.$$

Das röntgenographische Achsenverhältnis ist somit

$$1.640:1:1.629,$$

wodurch ein noch etwas besserer Anschluss an die kristallographischen Werte erreicht ist.

#### Bestimmung der Translationsgruppe.

Hierzu dienten vor allem WEISSENBURG-Aufnahmen, die nach W. SCHNEIDER<sup>1)</sup> graphisch ausgewertet und auf eine Netzebene des reziproken Gitters umgezeichnet wurden. Die Vektoren vom Ursprung des reziproken Gitters zu den Repräsentationspunkten der Netzebenen wurden bei der Umzeichnung massstäblich so gewählt, dass  $\varrho$  in Millimetern  $= 100 \frac{\lambda}{d}$  betrug. Die Drehkristallaufnahmen, die nur zu Kontrollzwecken dienten, wurden graphisch nach BERNAL<sup>2)</sup> indiziert,

<sup>1)</sup> W. SCHNEIDER, Z. Krist. 69, 41. 1929.  
(A) 113, 117. 1926.

<sup>2)</sup> J. D. BERNAL, Pr. Roy. Soc.

nachdem ihre Abmessungen entsprechend dem Verhältnis des Radius unserer Kamera (57.3 mm) zum Normalradius des BERNALSchen Diagramms (50 mm) verjüngt worden waren.

Das Reflexionsschema der Netzebenen ( $0kl$ ) des reziproken Gitters, wie es sich aus zwei WEISSENBERG-Aufnahmen (W 329, 331) um  $[100]$ -Äquator ergibt, ist in Fig. 3 dargestellt, wobei jedoch die

Umindizierung auf das weiter unten gewählte Achsensystem  $a', b', c'$  bereits erfolgt ist.

Die Vermessung ergibt die in Tabelle 2 enthaltenen Werte.

Die Indizierung in Fig. 3 trägt bereits dem Umstand Rechnung, dass die aus den Drehkristallaufnahmen ermittelte  $c$ -Translationsperiode nur einen halb so grossen  $c$ -Wert verlangt, als ihn das reziproke Gitter unmittelbar erkennen lässt; in der Aufnahme sind demnach Reflexe ( $0kl$ ) mit  $l$ =ungerade ausgelöscht. Ein solches Verhalten ist in zwei Fällen zu erwarten:

1. Beim einfach-monoklinen Gitter, wenn der Netzebenenabstand in der Richtung der  $c$ -Achse durch Zwischen-

Fig. 3. Netzebene ( $hkh$ ) des reziproken Gitters nach WEISSENBERG-Aufnahme um  $[10\bar{1}]$ -Äquator; im ursprünglichen Achsensystem ( $0kl$ ) um  $[100]$ -Äquator. Die Indices für letztere Aufstellung sind geklamert beigeetzt.

ebenen halbiert wird. Das einzige Symmetrieelement der Kristallklassen des monoklinen Systems, welches dies zu leisten imstande ist, ist eine Gleitspiegelebene parallel zur  $a$ - und  $\perp$  zur  $b$ -Achse mit einer Gleitkomponente  $\tau = \frac{c}{2}$ . Entsprechend dem Umstande, dass der Punkt allgemeiner Lage  $x, y, z$  bei dieser Gleitspiegelung in  $x, y, z - \frac{1}{2}$  übergeht, ergibt sich für die Strukturamplitude

$$SA = e^{2\pi i(hx + ky + lz)} \left[ 1 + e^{2\pi i\left(\frac{l}{2} - 2ky\right)} \right].$$

Tabelle 2.

Achsenlänge des reziproken Gitters in mm	$d = \lambda \cdot \frac{100}{e} \text{ \AA}$	Translations- periode $\tau = \frac{d}{\sin \alpha_i}$	Translationsperiode laut Drehkristall- aufnahme
$b^* = 17.17$	8.97	8.97	$8.99 \pm 0.05 = b$
$c^* = 21.8 \pm 0.2$	$7.06 \pm 0.07$	$7.277 = 14.55/2$	$14.74 \pm 0.15 = c$

Für  $l$  ungerade und beliebiges  $k$  wird dieser Ausdruck nur dann verschwinden, wenn  $y = 0, \frac{1}{2}$ . Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch der Umstand, dass dann die Ausdehnung des Elementarkörpers in der  $b$ -Richtung zu gering ausfallen würde. Er müsste sich nämlich aus parallelen, mit Selenatomen belegten Ebenen des Abstandes  $\frac{b}{2}$  aufbauen. Rechnet man mit dem GOLDSCHMIDTSchen Atomradius  $r = 1.13 \text{ \AA}$ <sup>1)</sup>, so würde sich  $b$  zu rund  $4 \times 1.13$  ergeben, während es in Wirklichkeit  $8.99 \sim 8 \times 1.13$  beträgt.

2. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass der Elementarkörper in der  $(010)$ -Ebene einseitig flächenzentriert ist. Mit  $000, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$  als Basis ergibt sich

$$SA = e^{2\pi i(hx + ky + lz)} [1 + e^{\pi i(h+l)}]$$

und verschwindet demnach für ungerade Ordnungen, wenn  $h + l$  ungerade.

Diese Annahme befriedigt das in der vorerwähnten WEISSENBERG-Aufnahme gefundene Auslöschungsgesetz, da für  $h \neq 0$  auch  $h + l$  ungerade sein muss, wenn  $l$  ungerade. Dass diese zweite Annahme zutrifft, ergibt sich aus einer WEISSENBERG-Aufnahme (W 332) um  $[010]$ -Äquator, deren Darstellung als Netzebene  $(h0l)$  des reziproken Gitters in Fig. 4 wiedergegeben ist. Diese Ebene bildet bei Zugrundelegung der ursprünglichen Aufstellung (reziproke Achsen  $a^*, c^*$ ) ein Netz innenzentrierter Parallelelogramme. Demnach ist der Elementarkörper in der GROTHschen Aufstellung nicht der einfachste, sondern geht in diesen erst über, wenn man als neue Achsen die halben Dia-

<sup>1)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, S. 21 und 22, 1926.

gonalen der Parallelogramme einführt, entsprechend der Indicestransformation

$$h' = \frac{1}{2} (h + l),$$

$$k' = k,$$

$$l' = \frac{1}{2} (h - l).$$

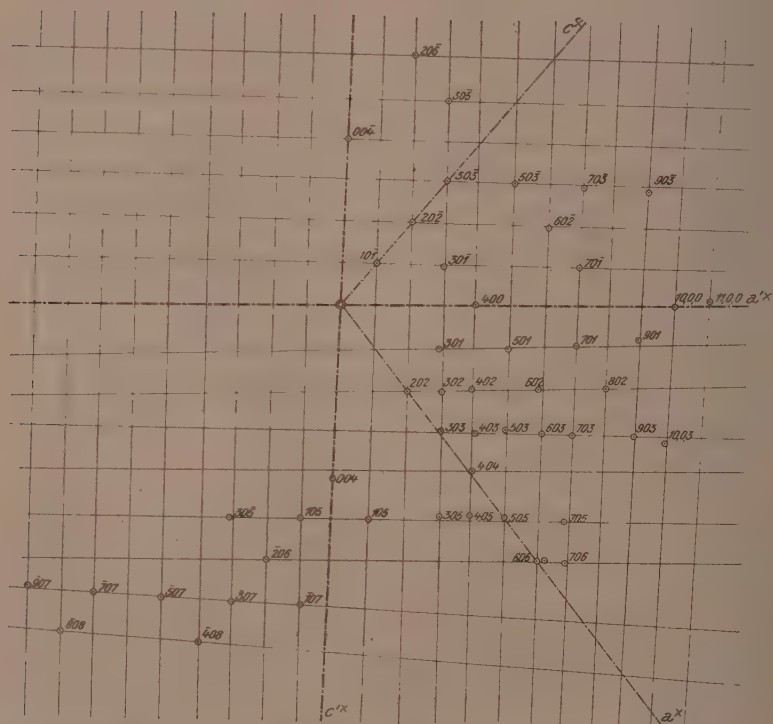


Fig. 4. Netzebene ( $h\ 0\ l$ ) des reziproken Gitters bezüglich Achsensystem  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$  nach WEISSENBURG-Aufnahme um  $[0\ 1\ 0]$ -Äquator.

Fig. 4 ist bereits unter diesem Gesichtspunkte umindiziert.

Die Übereinstimmung zwischen Drehkristall- und WEISSENBURG-Aufnahmen ist am besten für  $b$  (Tabelle 2). Demgemäss wurde dieser Wert als Grundwert für die Berechnung der übrigen Achsenlängen mittels des kristallographischen Achsenverhältnisses verwendet. Nach den bekannten Formeln



$$a', c' = \frac{1}{2} (a^2 + c^2 \pm 2ac \cos \beta)^{1/2}$$

$$\beta' = \arcsin \left( \frac{ac}{2a'c'} \sin \beta \right)$$

erhalten wir die neuen Parameter

$$a' = 11.50 \text{ \AA},$$

$$b' = 8.98 \text{ \AA},$$

$$c' = 8.97_7 \text{ \AA},$$

$$\beta' = 90^\circ 57' \pm 2',$$

$$a':b':c' = 1.281:1:1.$$

Der Elementarkörper ist in dieser neuen Aufstellung pseudo-tetragonal. Als quadratische Form ergibt sich:

$$\frac{1}{d^2} = 0.007567h^2 + 0.01240k^2 + 0.01241l^2 + 0.000321hl \dots \quad (1)$$

$$\sin^2 \theta = 0.004481h^2 + 0.007343k^2 + 0.007349l^2 + 0.000190hl \text{ für } Cu-K_{\alpha}. \quad (2)$$

Der Inhalt des Elementarkörpers ist:

$$V' = a'b'c' \sin \beta' = 926.7 \text{ \AA}^3.$$

Mit dem Dichtewert 4.51 (GROTH, loc. cit.) folgt daraus die Anzahl  $n$  der Atome Selen im Elementarkörper

$$n = 31.89 \sim 32.$$

### Flächenstatistik und Bestimmung der Raumgruppe.

Die Flächenindices ( $h \ 0 \ l$ ) in Fig. 4 lassen keine besondere Gesetzmässigkeit erkennen. Es finden sich sowohl Reflexionen mit  $h$  bzw.  $(h+k)$ =ungerade, als auch solche mit  $l$  bzw.  $(k+l)$ =ungerade in ungeraden Ordnungen, z. B. (3 0 3), (5 0 5). Ein einseitig flächenzentriertes Translationsgitter ist daher ausgeschlossen<sup>1)</sup>. Nach den Auslöschungskriterien von WYCKOFF<sup>2)</sup> kommen sonach nur die Raumgruppen mit einfach-monoklinem Gitter in Betracht. Von diesen entfallen  $C_S^2$ ,  $C_{2h}^4$ ,  $C_{2h}^5$  ebenfalls wegen des Vorkommens der angeführten Reflexe. Es bleiben sonach  $C_S^1$ ,  $C_1^2$ ,  $C_2^2$ ,  $C_{2h}^1$ ,  $C_{2h}^2$  zur Diskussion.

<sup>1)</sup> Einseitig flächenzentrierte Elementarkörper des monoklinen Systems können nur in (0 0 1) oder in (1 0 0) zentriert sein. Vgl. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, S. 105 und 109. Borntraeger, Leipzig 1919.

<sup>2)</sup> R. W. G. WYCKOFF und H. W. MERWIN, Z. Krist. **62**, 540. 1925. Wobei zu berücksichtigen ist, dass WYCKOFF die ausgezeichnete Achse zur  $z$ -Richtung macht.

Eine Auswahl unter diesen Raumgruppen ist möglich durch die Feststellung, ob  $(0\ 1\ 0)$  in ungeraden Ordnungen reflektiert. In unserer WEISSENBERG-Aufnahme um  $[1\ 0\ 0]$ -Äquator (siehe oben Fig. 3) sind nur  $(0\ 2\ 0)$  und  $(0\ 6\ 0)$  sichtbar. Die Aufnahme wurde daher bei beschränktem Schwenkbereich mit 15stündiger Exposition wiederholt. Zu den vorhandenen Reflexen trat nur  $(0\ 4\ 0)$ , kaum sichtbar. Ungerade Ordnungen fehlen also. Die geschätzten Intensitäten waren:

Ordnung:	$(0\ 2\ 0)$	$(0\ 4\ 0)$	$(0\ 6\ 0)$
I	40	1	100.

Daher kann die Raumgruppe nur  $C_2^2$  oder  $C_{2h}^2$  sein. Da sowohl nach GROTH (loc. cit.) als auch nach unseren Beobachtungen über die Flächenausbildung die monoklin-prismatische (holoedrische) Kristallklasse vorliegt, bleibt nur  $C_{2h}^2$  als mögliche Raumgruppe.

Die Diskussion des Gitteraufbaues lässt sich ganz analog wie beim rhombischen Schwefel<sup>1)</sup> durchführen. Wegen der Vierzähligkeit der allgemeinen Punktlage ergibt sich — einfachste Annahme — die kleinste Anzahl strukturell ungleichwertiger Se-Atome zu 8; zu ihrer Festlegung sind also 24 Parameter erforderlich, wozu die beobachteten Interferenzen nicht ausreichen. Für die weitere Diskussion beschränken wir uns auf diesen einfachsten und plausibelsten Fall eines Molekülgitters. Dann sind je 8 Atome zu einem Kristallmolekül der Eigensymmetrie  $C_1$  vereinigt zu denken. Nach den WEISSENBERGSchen<sup>2)</sup> Kriterien existieren in  $C_{2h}^2$  zweizählige Leitpunktlagen der Eigensymmetrie  $C_s$  und  $C_i$ . Nach den Vorstellungen des letztgenannten Autors über den Aufbau von Molekelgittern durch VAN DER WAALSsche (Dipol-) Kräfte sind besetzte Spiegelebenen verboten und nur Gleitspiegelungen als Vergitterungsprinzip möglich; letztere sind aber in der vorliegenden Raumgruppe nicht vorhanden, so dass die Verbindung der Kristallmolekeln nur nach  $C_i$  („bimolekulares Racemat“) zu denken wäre.

### Zusammenfassung.

1. Kristalle von monoklinem Selen, I. Modifikation nach GROTH, wurden kristallographisch vermessen und Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen erhalten. Nur hinsichtlich der Angabe der Farbe besteht eine Diskrepanz.

<sup>1)</sup> H. MARK u. E. WIGNER, Z. physikal. Ch. 111, 411. 1924.    <sup>2)</sup> K. WEISSENBERG, Z. Krist. 62, 32. 1925.

2. Der einfachste Elementarkörper in einer von der sonstigen abweichenden Aufstellung hat die Kantenlängen

$$a' = 11.50 \text{ \AA}, b' = 8.98 \text{ \AA}, c' = 8.97_7 \text{ \AA}, \beta = 90^\circ 57'$$

und enthält 32 *Se*-Atome.

3. Die Raumgruppe ist  $C_{2h}^2$ , das Translationsgitter das einfach-monokline.

4. Im einfachsten Falle liegt ein Molekülgitter vor; das Kristallmolekül besteht dann aus 8 Atomen; zwei solcher Moleküle sind zentrosymmetrisch zu einem Kristallbaustein nach Art eines bimolekularen Racemats vereinigt.

Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. E. ABEL, sind wir für sein förderndes Interesse zu Dank verpflichtet.

Wien, im Dezember 1930.

## Entartete Explosionen und Induktionsperiode.

Von

N. Semenoff.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 12. 30.)

Die bei Explosionsprozessen sowie langsamen Reaktionen zu beobachtende Induktionsperiode wird vom Standpunkt der Kettentheorie aus betrachtet.

Wie ich schon in einer früheren Arbeit über die Frage gezeigt habe, kann die Kettentheorie der Explosionsprozesse nur schwierig die Tatsache erklären, dass die Explosionen oft mit grosser zeitlicher Verzögerung eintreten. Verzögerungen bis zur Grössenordnung von Minuten sind häufig festgestellt worden, und zwar wurden sie beobachtet bei der Oxydation von Kohlenwasserstoffen, bei der Entzündung von Schwefel, bei der Zersetzung von  $ClO_2$  usw. Im letzteren Falle konnte SCHUMACHER unter gewissen Bedingungen Verzögerungen bis zu  $1/2$  Stunde konstatieren. Fernerhin sind diese Effekte auch für flüssige Explosionsstoffe charakteristisch und erstrecken sich mitunter über mehrere Stunden.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen im Sinne der Kettentheorie muss man annehmen, dass die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern der Kette vorhandene Zeit eine endliche Grösse erreichen kann. Da die Zwischenprodukte der üblichen Kettentheorie die an der Kettenentwicklung teilnehmenden Atome, Radikale oder einfach Teilchen, die grosse Energie besitzen, sind, also alles Gebilde, die eine sehr geringe Lebensdauer besitzen, so setzt die Einführung einer endlichen Grösse  $\tau$  in die Betrachtung die Existenz von verhältnismässig stabilen Zwischenprodukten bei der Kettenentwicklung voraus. Diese Annahme nähert also die Theorie der Ketten der Theorie der Autokatalyse.

Bezeichnen wir mit  $n_0$  die Zahl der sich infolge der Wärmeentwicklung pro Sekunde bildenden aktiven Molekeln, mit  $\tau$  die Lebensdauer des Zwischenproduktes und mit  $\alpha$  die mittlere Zahl der aktiven Zentren, die jedes Zwischenmolekül bei Übergang in das Endprodukt bildet, so ist offenbar

$$w_{t+\tau} = n_0 + \alpha w_t \quad \text{oder} \quad \tau \frac{dw}{dt} = n_0 + (\alpha - 1) w, \quad (1)$$

wobei  $w_t$  die Reaktionsgeschwindigkeit im Moment  $t$  und  $w_{t+\tau}$  im Moment  $t+\tau$  bedeutet. Die Gleichung (1) bestimmt  $w$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$ . Sind  $\alpha$  und  $\tau$  für den ganzen Reaktionsverlauf konstant, so erhält man

$$w = \frac{n_0}{\alpha-1} \left( e^{(\alpha-1)\frac{t}{\tau}} - 1 \right) \cong \frac{n_0}{\alpha-1} e^{(\alpha-1)\frac{t}{\tau}} \text{ für } \alpha > 1 \quad \left| \right. \quad (2)$$

und

$$w = \frac{n_0}{1-\alpha} \left( 1 - e^{-(1-\alpha)\frac{t}{\tau}} \right) \text{ für } \alpha < 1. \quad \left| \right.$$

Wir haben also das folgende Umwandlungsschema angewandt: nichtaktiviertes Molekül  $\rightarrow$  aktiviertes Molekül  $\rightarrow$  (nach der Zeit  $\tau$ ) Zwischenprodukt  $\rightarrow$  Endprodukt  $\rightarrow$  neue aktivierte Moleküle usw.

Ist in Gleichung (2)  $\alpha > 1$ , so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit zu. Ist die Reaktion exotherm, so kann bei einem bestimmten  $w_E$  die Wärmeableitung durch die Gefässwand die Reaktionswärme nicht mehr kompensieren. Da die Reaktionsgeschwindigkeit gewöhnlich mit der Temperatur zunimmt, so erhalten wir bei dem eben genannten  $w_E$  eine Selbsterwärmung des Gemisches zu sehr hohen Temperaturen während eines winzigen Zeitraumes, die mit praktisch augenblicklicher Reaktion des restlichen Reaktionsmaterials verknüpft ist. Diese sekundäre Wärmeerscheinung bezeichnen wir als Explosion. Wir bezeichnen nunmehr mit  $N_0$  die Zahl der reagierenden Moleküle im Gemisch bei  $t=0$  und nehmen an, dass  $w_E = 0.1 N_0$ . D. h. mit anderen Worten, dass die thermische Explosion nur dann vor sich geht, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit 10 % des Ausgangsgemisches pro Sekunde umsetzt. Für diesen Fall finden wir, unter der Voraussetzung von  $n_0 = 10^{-5} N_0$ ,  $\alpha - 1 = 0.05$  und  $\tau = 1$  sec, nach Formel (3), dass die Explosion nach der Zeit  $t_E = 120$  sec eintreten wird. Die Dauer der Verzögerung ist um so grösser, je kleiner  $\alpha - 1$  und  $n_0$  und je grösser  $\tau$  ist.

Die thermische Explosion kann auch für  $\alpha < 1$  eintreten, aber nur falls  $n_0$  genügend gross ist. Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit beträgt für  $\alpha = 1 - 0.05$   $\frac{n_0}{0.05}$ .

Für  $\tau = 1$  und  $\alpha = 1 + 0.05$  wird die Reaktionsgeschwindigkeit schon nach 100 sec  $\frac{n_0}{0.05} \cdot 150$ , d. h. 150mal grösser als im ersten Falle.

Es scheint also die Annahme gestützt zu sein, dass die Mehrzahl der explosiven Prozesse mit der Bedingung  $\alpha > 1$  verknüpft ist.



Bei der Ableitung der Formeln (2) und (3) haben wir vorausgesetzt, dass  $\alpha$  und  $\tau$  während der ganzen Reaktion konstant bleiben. Diese Voraussetzung ist kaum zutreffend. Eher muss man annehmen, dass  $\frac{\alpha-1}{\tau}$  mit Verbrauch des Ausgangsstoffes abnimmt. Wenn hierbei  $\alpha-1$  von positiven Werten in negative übergeht, so wird sich hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Zeit in einer Weise ändern, wie es in Fig. 1, Kurve 1 gezeigt ist. Der Durchgang von  $\alpha-1$  durch den Wert 0 liegt im Maximum der Kurve. Ist  $w_{\max}$  kleiner als das zur Explosion notwendige  $w_E$ , so findet keine echte Explosion statt.

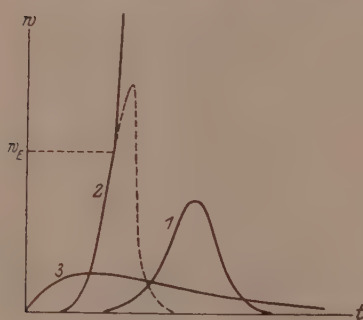


Fig. 1.

Steigt  $\alpha$  zum Beispiel mit der Temperatur an, so erhalten wir das Bild der Kurve 2 (Fig. 1)<sup>1)</sup>. In diesem Falle erreicht die Reaktionsgeschwindigkeit nach der Zeit  $t_E$  den Wert  $w_E$  und statt der ganzen nachfolgenden Kurven tritt Explosion ein. Infolgedessen ist für das Auftreten der Explosion neben der Bedingung  $\alpha > 1$  auch die Bedingung  $w_{\max} > w_E$  erforderlich. Die echte Explosion wird bei  $\alpha > 1$  auftreten, wenn  $w_{\max} > w_E$ .

Ist die Explosion nur eine sekundäre Erscheinung, verknüpft mit den thermischen Verhältnissen des Gemisches, so können wir den Reaktionstypus, der den in Kurve 1, Fig. 1 dargestellten Gang zeigt, d. h. bei dem  $\alpha > 1$  und  $w_{\max} < w_E$  ist, als „entartete Explosion“ bezeichnen.

Der Primärprozess ist für echte und entartete Explosionen der gleiche. Der Typus der entarteten Explosion ist sehr verbreitet. Beispiele sind die Zersetzung von  $\text{ClO}_2$ , die Oxydation gasförmiger Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen und Drucken etwas unterhalb derer, die für echte Explosionen erforderlich sind, thermische Zersetzung fester und flüssiger Explosivstoffe, Autoxydationsprozesse (z. B. Oxydation von flüssigen Aldehyden).

Viele dieser Beispiele hält man für klassische Fälle von Autokatalyse, wobei man eine Katalyse der Reaktion durch ihr Endprodukt

<sup>1)</sup> Für  $\alpha < 1$  hat die Zersetzungskurve eine wesentlich andere Gestalt und ist als Kurve 3 der Fig. 1 dargestellt.

meint. In der Mehrzahl der Fälle (wenn nicht in allen) muss man aber diese einfache Vorstellung durch eine kompliziertere ersetzen, bei der man eine Katalyse nicht durch die Endprodukte, sondern durch die Zwischenprodukte einführt. In diesem Sinne darf die vorliegende Arbeit als die allgemeinste Formulierung der Theorie der Katalyse durch Zwischenprodukte betrachtet werden. Ausserdem vereinigt sie noch die Theorie der Autokatalyse mit der gewöhnlichen Theorie der Kettenreaktion.

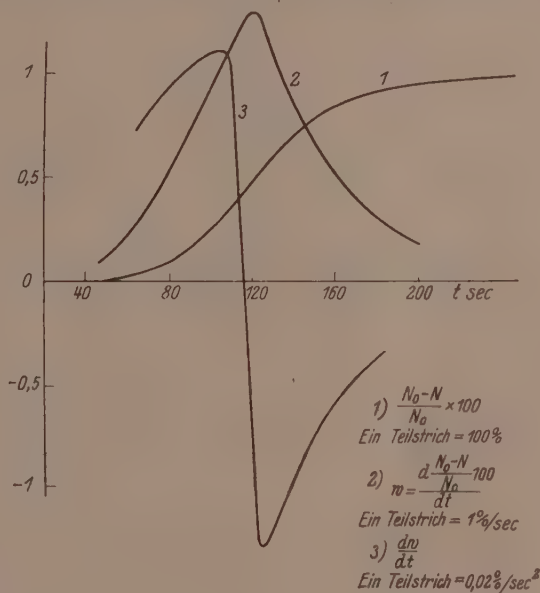


Fig. 2.

Da uns die Grössen  $\frac{\alpha - 1}{\tau}$  als Funktion der Zahl  $N_0 - N$  der reagierenden Teilchen unbekannt ist, so erscheint die Integration der Gleichung (1) unmöglich. Ist uns aber der Verlauf einer Reaktion experimentell bekannt, d. h. die Kurven  $N_0 - N = \varphi(t)$  und  $w = -\frac{dN}{dt} = \varphi'(t)$ , so ist es leicht,  $\frac{\alpha - 1}{\tau}$  als Funktion von  $N_0 - N$  zu bestimmen. Falls sich  $\frac{\alpha - 1}{\tau}$  verhältnismässig langsam mit der Zeit ändert, so gilt in der Tat nach Gleichung (1)

$$\frac{\alpha - 1}{\tau} = - \frac{d \frac{dw}{dt}}{dw} = \frac{d\varphi''}{dw} = \psi(w).$$

Ist  $w = (N_0 - N)$ , so können wir  $\frac{\alpha - 1}{\tau}$  als Funktion von  $N_0 - N$  bestimmen.

Dies wollen wir an einem Zahlenbeispiel erläutern. Die Kurve 1 der Fig. 2 stellt nach den Daten von HINSELWOOD die Anzahl reagierender Methanmolekeln in Abhängigkeit von der Zeit dar, die Abszisse

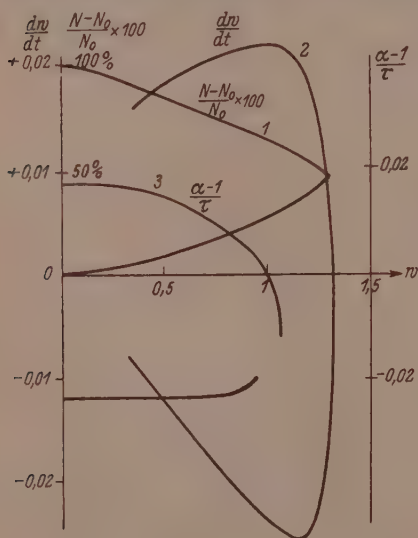


Fig. 3.

zeigt also  $\frac{N_0 - N}{N} \cdot 100$ . Die Kurve 2 der Fig. 2 stellt die Grösse  $w = \frac{N_0 - N}{dt} \cdot 100$  als Funktion der Zeit dar. Die Kurve 1 der Fig. 3 stellt auf

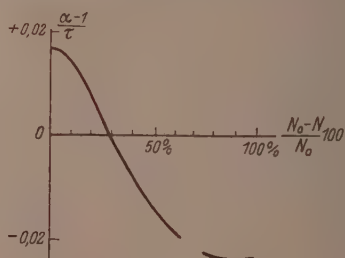


Fig. 4.

Grund der Kurven 1 und 2 der Fig. 2  $w$  als Funktion des umgesetzten Ausgangsproduktes, d. h. als Funktion von  $\frac{N_0 - N}{N} \cdot 100$  dar. Die Kurve 3 der Fig. 2 zeigt  $\frac{dw}{dt}$  als Funktion der Zeit.

Kurve 2 der Fig. 3 zeigt  $\frac{dw}{dt}$  als Funktion von  $w$ , nach den Kurven der Fig. 2 und 3 ermittelt. Schliesslich zeigen die Kurven 3 der Fig. 3

die Grösse  $\frac{\alpha - 1}{\tau} = \frac{d \frac{dw}{dt}}{dw}$  als Funktion von  $w$ .

Aus dieser letzten Kurve und der Kurve 1 der Fig. 3 erhalten wir als endgültige Kurve Fig. 4, die  $\frac{\alpha - 1}{\tau}$  als Funktion von  $\frac{N_0 - N}{N} \cdot 100$ , d. h. als Funktion des umgesetzten Stoffes darstellt. Wir sehen, dass  $\frac{\alpha - 1}{\tau}$  zunächst langsam und dann immer schneller bei Verschwinden des Ausgangsstoffes abnimmt und die 0-Linie passiert, wenn von ihm noch 70 % übrig sind und dann noch abnimmt, bis es bei 80 % einen konstanten negativen Wert erreicht.

Der Anfangswert  $\frac{\alpha_0 - 1}{\tau_0} = 0.016$ , der Endwert  $\frac{\alpha - 1}{\tau} = 0.022$ . Setzt man  $\tau$  konstant gleich 1 sec, so zeigt sich, dass sich  $\alpha$  während der Reaktion von 1.016 bis 0.987 ändert.

Man könnte die Richtigkeit der erhaltenen Ergebnisse in folgender einfachen Weise prüfen. Lässt man ein Gemisch von 70 % Methan und Sauerstoff und 30 % von Oxydationsprodukten von Methan explodieren, so müsste die übliche Zersetzungskurve ihre Gestalt völlig ändern und der Kurve 3 der Fig. 1 ähnlich werden. Ausserdem müsste in der Nähe von  $\alpha = 1$  die maximale Reaktionsgeschwindigkeit mit Verminderung von  $\alpha$ , d. h. mit Zunahme des umzusetzenden Stoffes, rasch abnehmen.

Leningrad, Physikalisch-technisches Röntgeninstitut.

November 1930.

## Die optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide.

Von

V. Kondratjew.

(Eingegangen am 15. 12. 30.)

Unter der Annahme, dass die optische Dissoziation der  $HgX_2$ -Moleküle nach dem Schema  $HgX_2 + h\nu \rightarrow HgX + X'$  (anger.) verläuft, ist das Absorptionsspektrum dieser Moleküle gedeutet. Diese Deutung, zusammen mit einigen spektroskopischen und thermochemischen Daten, erlaubt, die Wärmetönungen der Reaktionen  $Hg + X = HgX$  und  $HgX + X = HgX_2$  zu berechnen mit einer Genauigkeit von einigen Kilogrammcalthorien. Diese Zahlen sind hier angegeben. Auf Grund dieser Zahlen ist die Frage über die Wertigkeit des Quecksilberatoms diskutiert.

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit teilen JUNG und ZIEGLER<sup>1)</sup> ihre Untersuchungen über das Absorptionsspektrum des Quecksilber-2-bromids mit. Nach diesen Verfassern soll die Absorption von der Wellenlänge  $\lambda \leq 3500 \text{ \AA}$  (die von JUNG und ZIEGLER gefundene langwellige Grenze des Spektrums) mit der Dissoziation des  $HgBr$ -Moleküls nach dem Schema  $HgBr_2 + h\nu \rightarrow HgBr + Br$  verknüpft sein. Aus der Absorptionsgrenze  $\lambda = 3500$  berechnen diese Verfasser die Dissoziationsenergie des  $HgBr_2$ -Moleküls in  $HgBr$  und  $Br$  zu etwa 80 kcal. Die JUNG-ZIEGLERSche Deutung des  $HgBr_2$ -Absorptionsspektrums scheint mir keinesfalls richtig zu sein, und zwar aus folgenden Gründen.

Wie FRANCK<sup>2)</sup> vor einigen Jahren gezeigt hatte, erfolgt die Photo-dissoziation der homöopolaren Moleküle in ein normales und ein angeregtes Atom. Nun gibt es viele Gründe dafür, die homöopolare Struktur im Falle von Quecksilberhalogeniden anzunehmen. Hier möchte ich auf die elektrischen und thermischen Eigenschaften der festen Quecksilberhalogenide und ihrer Lösungen hinweisen<sup>3)</sup>. Als eine weitere, den homöopolaren Molekülen zukommende Eigenschaft fügt sich die Möglichkeit hinzu, die Dissoziationsenergie der  $HgX$ -Moleküle nach der Extrapolationsmethode von BIRGE und SPONER<sup>4)</sup> zu berechnen (siehe weiter unten). Alle diese Tatsachen sprechen für

<sup>1)</sup> G. JUNG u. W. ZIEGLER, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 86. 1930. <sup>2)</sup> J. FRANCK, Trans. Farad. Soc. **21**, 1. 1925. Siehe auch J. FRANCK und H. KUHN, Z. Physik **43**, 164. 1927. **44**, 607. 1927. K. BUTKOW, Z. Physik **58**, 232. 1929. <sup>3)</sup> R. SAMUEL und L. LORENZ, Z. Physik **59**, 53. 1929. G. SCHEIBE, Z. Elektrochem. **34**, 497. 1928. Vgl. auch H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Z. physikal. Ch. (B) **10**, 1. 1930. <sup>4)</sup> R. BIRGE und H. SPONER, Physic. Rev. **28**, 259. 1926.



die homöopolare Bindung der  $HgX_2$ - wie auch  $HgX$ -Moleküle, und es liegt sehr nahe zu vermuten, dass die optische Dissoziation dieser Moleküle nach dem Schema  $HgX_2 + h\nu \rightarrow HgX + X'$  verläuft. Diese Vermutung steht auch mit den Angaben über die Absorptionsspektren der  $HgX_2$ -Dämpfe im Einklang. In der Tabelle 1 sind die Wellen-

Tabelle 1.

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	$HgJ_2$
$\lambda$ . . . . .	3400 <sup>1)</sup>	3500 <sup>2)</sup>	3800 <sup>3)</sup>
$Nh\nu$ . . . .	84	81.4	75

längen wie auch die entsprechenden Energien in kcal pro Mol der langwelligen Absorptionsgrenzen dieser Dämpfe angeführt. Zum Vergleich sind in der Tabelle 2 dieselben Grössen für die Halogenwasser-

Tabelle 2.

	$HCl$	$HBr$	$HJ$
$\lambda$ . . . . .	2200	2640	3320
$Nh\nu$ . . . . .	130	108	86
$D$ . . . . .	101	85.5	65.5
$A$ . . . . .	2.3	10.4	21.5
$Nh\nu - D - A$ . .	26.7	12.1	-1

stoffe zusammengestellt. Diese Tabelle ist der Arbeit von TINGEY und GERKE<sup>4)</sup> entnommen und durch die thermochemischen und optischen Angaben über die Dissoziationsenergien (nach LANDOLT-BÖRNSTEINS Tabellen), und über die Anregungsenergien der Halogenatome [ $A$ , nach TURNER<sup>5)</sup>] ergänzt. Die fünfte Zeile gibt die kinetische Energie an, mit der die durch die Lichteinwirkung entstehenden Atome auseinanderfliegen<sup>6)</sup>. Wie man sieht, nimmt dieser Energieüberschuss in der Reihe  $J$ ,  $Br$ ,  $Cl$  zu, indem er im Falle von  $HJ$  praktisch gleich

<sup>1)</sup> E. J. EVANS, Phil. Mag. **31**, 55, 1916.    <sup>2)</sup> G. JUNG und W. ZIEGLER, loc. cit.

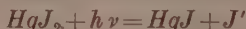
<sup>3)</sup> V. KONDRATJEW, J. Phys. Chem. Moskau **1**, 34, 1930. Ich habe auch eine schwache Absorption in der Gegend 4800 bis 3900 Å gefunden, welche bei der Überhitzung des Dampfes zunimmt. Diese Absorption habe ich mit der Anwesenheit der Moleküle  $HgJ_2$  heteropolarer Form (Ionenmoleküle) in Zusammenhang gestellt (vgl. G. SCHEIBE, loc. cit.).

<sup>4)</sup> H. TINGEY und R. GERKE, J. Am. chem. Soc. **48**, 1838, 1926.

<sup>5)</sup> L. A. TURNER, Physic. Rev. **27**, 397, 1926.

<sup>6)</sup> Die homöopolare Struktur der Halogenwasserstoffe und die daraus folgende Art der optischen Dissoziation ihrer Moleküle ( $HX + h\nu \rightarrow H + X'$ ) ist so gut wie bewiesen. Vgl. H. SPONER, Ergebn. d. exakt. Naturw. **6**, 75, 1927, speziell S. 96. V. KONDRATJEW, Z. Physik **48**, 583, 1928.

Null ist: hier gibt die langwellige Grenze der Absorption ganz genau die Dissoziationsenergie des Moleküls an, welche dem Prozess  $HJ = H + J'$  entspricht<sup>1)</sup>. Die in der Tabelle 2 geschilderte Violettverschiebung der Absorption in der Reihe  $J$ ,  $Br$ ,  $Cl$  prägt sich auch im Falle von Halogenen  $J_2$ ,  $Br_2$ ,  $Cl_2$  aus<sup>2)</sup>. Dasselbe gilt offenbar auch für den uns hier interessierenden Fall der Quecksilberhalogenide. Nehmen wir an, dass die langwellige Grenze der  $HgJ_2$ -Absorption genau der Dissoziation dieses Moleküls nach dem Schema



(was bei dem  $HJ$ -Molekül der Fall ist) entspricht. Wie wir sehen werden, ist diese Annahme mit den thermochemischen Daten durchaus vereinbar. Wir erwarten weiter, dass die sich auf Grund dieser Annahme aus der entsprechenden Absorptionsgrenze berechneten Dissoziationsenergien für  $HgBr_2$  und  $HgCl_2$  etwas höher als die wirklichen Grössen ergeben müssen (Violettverschiebung)<sup>3)</sup>. So erhalten wir, indem wir die Anregungsenergien der Halogenatome berücksichtigen, folgende Werte für die Trennungsenergie des ersten Halogenatoms von den Molekülen  $HgX_2$  ( $Q_1$ ):

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	$HgJ_2$
$Q_1 \dots\dots$	$< 81.7$	$< 71$	53.5

Da die Wärmetönungen der Reaktion  $Hg + 2X = HgX_2$  ( $Q_3$ ) sich auf Grund thermochemischer Daten mit hinreichender Genauigkeit (bis auf einige kcal) berechnen lassen, so können wir die Bindungsenergien des zweiten Halogenatoms, also die Dissoziationsenergien der Moleküle  $HgX$  abschätzen. Mit den oben angegebenen Zahlen und mit folgenden  $Q_3$ -Werten  $HgCl_2 = 105.6 \pm 4$ ,  $HgBr_2 = 85.5 \pm 4$  und  $HgJ_2 = 64.9 \pm 3$ <sup>4)</sup> erhalten wir für die Dissoziationsenergien der  $HgX$ -Moleküle ( $Q_2$ ) folgende Werte:

	$HgCl$	$HgBr$	$HgJ$
$Q_2 \dots\dots$	$> 23.9 \pm 4$	$> 14.5 \pm 4$	$11.4 \pm 3$
$Q'_2 \dots\dots$	$30 \pm 10^1)$	$20 \pm 10^1)$	$15 \pm 10^1)$

<sup>1)</sup> B. LEWIS, J. physical Chem. **32**, 270. 1928.    <sup>2)</sup> H. KUHN, Z. Physik **39**, 77. 1926.    <sup>3)</sup> Nehmen wir dagegen mit JUNG und ZIEGLER an, dass die langwellige

Grenze der Absorption der Dissoziationsart  $HgX_2 + h\nu \rightarrow HgX + X$  entspricht, die Dissoziationsenergie des  $HgBr_2$ -Moleküls in  $HgBr$  und  $Br$  also gleich etwa 80 kcal ist, so erhalten wir anstatt Violettverschiebung eine Rotverschiebung der Absorption, was der relativen chemischen Bindungsfestigkeit der  $HgX_2$ -Moleküle widerspricht.

<sup>4)</sup> Nach freundlicher Mitteilung von Herrn Dr. H. BEUTLER.

In der zweiten Zeile sind zum Vergleich die auf Grund thermochemischer Daten abgeschätzten Werte ( $Q'_2$ ) angeführt. Wir sehen, dass die Übereinstimmung der Zahlen beider Zeilen ziemlich gut ist.

Auf Grund der Angaben über die Emissionsspektren der  $HgCl$ - und  $HgBr$ -Moleküle lassen sich die  $Q_2$ -Werte etwas genauer angeben. Die Untersuchung des RAMAN-Spektrums von  $HgCl_2$  und  $HgBr_2$ <sup>2)</sup> hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die von WIELAND<sup>3)</sup> eingeordneten Spektren des  $HgCl$ - und  $HgBr$ -Moleküls (Klasse I) mit dem Übergang zum Grundniveau dieser Moleküle verbunden sind: die RAMAN-Frequenzen der  $HgX_2$ -Moleküle ( $HgCl_2$ :  $320\text{ cm}^{-1}$  in Wasserlösung und  $332\text{ cm}^{-1}$  in Essigesterlösung;  $HgBr_2$ :  $205\text{ cm}^{-1}$  in Essigesterlösung) stimmen recht gut überein mit den Grundfrequenzen des unteren Niveaus der  $HgX$ -Moleküle ( $HgCl$ :  $292.5\text{ cm}^{-1}$  und  $285.8\text{ cm}^{-1}$  für zwei Isotope  $Cl^{35}$  und  $Cl^{37}$ ;  $HgBr$ :  $186.25$  bis  $188.43\text{ cm}^{-1}$  für verschiedene Isotopenmoleküle). Der Unterschied ist auf die Einwirkung des Lösungsmittels einerseits und vielleicht auch auf die Dreiatomigkeit der  $HgX_2$ -Moleküle andererseits zurückzuführen<sup>4)</sup>. Berechnen wir auf Grund der von WIELAND angegebenen kubischen Formel den  $Q_2$ -Wert für  $HgCl$ , so erhalten wir  $27\text{ kcal}$ . Die Extrapolation der weniger genauen quadratischen Formel ergibt für  $HgBr$   $Q_2 = 25\text{ kcal}$ . Der wirkliche Wert soll etwas niedriger sein, wie es aus der Erfahrung an anderen Fällen folgt. Als Resultat unserer Überlegungen stellen wir die  $Q_1$ -,  $Q_2$ - und  $Q_3$ -Werte für die  $HgX_2$ -Moleküle in der Tabelle 3 zusammen.

Tabelle 3.

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	$HgJ_2$
$Q_1 \dots \dots$	79	65	53
$Q_2 \dots \dots$	27	20	12
$Q_3 \dots \dots$	106	85	65

Diese Zahlen schätze ich bis auf einige kcal genau.

Zum Schluss möchte ich noch einiges zur chemischen Wertigkeit des Quecksilberatoms bemerken. Die Erfahrung lehrt, dass die Trennungsarbeiten der Verbindungen der Atome mit konstanter Valenz in erster Näherung (bis auf Deformationsenergien, welche von dem

<sup>1)</sup> BRAUNE und ENGELBRECHT, loc. cit.    <sup>2)</sup> K. WIELAND, Helv. phys. Acta **2**, 46. 1929.    <sup>3)</sup> Vgl. dazu die Grundschnwingungen der Moleküle  $CH_4 = 3019$ ,  $CH = 2800$ ,  $NH_3 = 3336$ ,  $NH = 3085$ ,  $OH_2 = 3750$  und  $OH = 3570\text{ cm}^{-1}$ . R. MECKE, Z. physikal. Ch. (B) **7**, 108. 1930.



Betrag von einigen kcal sind) additive Grössen sind<sup>1)</sup>. So ist die Trennungsarbeit des  $HO$ -Moleküls = 101.5 kcal im Vergleich mit  $216:2=108$  ( $2H+O=H_2O+216.5$ ), die des  $NO=142$  im Vergleich mit  $249:2=125$  ( $2N+O=N_2O+249$ ), die des  $ClO=45$ <sup>2)</sup> im Vergleich mit  $93:2=46.5$  ( $2Cl+O=Cl_2O+93$ ). Die Trennungsarbeit des  $Cl$ -Atoms von dem Molekül  $NOCl$  ist gleich 45 kcal im Vergleich mit  $135:3=45$  ( $3Cl+N=NOCl_3+135$ ) usw. Dagegen ist die Trennungsarbeit des  $CO$ -Moleküls gleich 230 kcal, während die Trennungsarbeit des  $O$ -Atoms von dem Molekül  $CO_2$  den Wert 125.5 kcal hat. Analoge Verhältnisse finden wir auch im Falle von  $SO$ ,  $SO_2$  und  $SO_3$ :  $S+O=SO+140$ ,  $SO+O=SO_2+112$  und  $SO_2+O=SO_3+81$ . In diesen letztgenannten Verbindungen ändert sich die Wertigkeit des  $C$ - bzw.  $S$ -Atoms bei dem Übergang von einer Verbindung zu einer anderen. Der mit dieser Wertigkeitsänderung verbundene Energieverbrauch äussert sich in der Verminderung der Wärmetönung der entsprechenden Reaktion.

Zu dieser letzten Klasse der Verbindungen gehören sicherlich auch die Quecksilberhalogenide. Hier ist das Quecksilberatom in seinem Normalzustand nullwertig ( $^1S_0$ ). Deshalb verläuft die Reaktion  $Hg+X=HgX$  mit Energieverbrauch (im Sinne der Anregung der Wertigkeit), was sich in den zu kleinen  $Q_2$ -Werten im Vergleich zu  $Q_1$ -Werten äussert. Aus der Differenz  $Q_1-Q_2$  (Tabelle 3) erhalten wir folgende Werte für die Energie der Wertigkeitsanregung des Quecksilberatoms:  $HgCl_2=52$ ,  $HgBr_2=45$ ,  $HgJ_2=41$ . Der Unterschied dieser Zahlen ist auf verschiedene deformierende Wirkung des  $Cl$ -,  $Br$ - und  $J$ -Atoms zurückzuführen. Diese Energie beträgt also etwa 2 Volt (etwas mehr). Die Spektroskopie des Quecksilberatoms in ihrem heutigen Zustand kennt keinen so niedrigen Term. Das Elektronenstossverfahren findet dagegen bei Quecksilber mehrere kritische Potentiale, die niedriger als 4.66 Volt ( $^3P_0$  bis  $^1S_0$ ) sind<sup>3)</sup>. Ob eines von diesen Potentialen mit dem von mir vermuteten 2voltigen Term zu tun hat, ist natürlich schwierig zu beurteilen.

<sup>1)</sup> R. MECKE, loc. cit.<sup>2)</sup> V. KONDRATJEW, J. Russ. Ges. [phys.] **62**, 523. 1930.<sup>3)</sup> Siehe z. B. R. LOYARTE, Physikal. Z. **28**, 904. 1927. **30**, 678. 1929.

## Autorenregister von Band 11.

- BAY, FINKELNBURG und STEINER, Über ein neues Bandensystem des Wasserstoffs und seine Erzeugungsbedingungen 351.
- BODENSTEIN und UNGER, Photochemische Kinetik des Chlorknallgases. Sauerstoff-freie Gase 253.
- BRAUNE und ENGELBRECHT, Über den RAMAN-Effekt in Salzlösungen. II. 409.
- GERDING, Der lichtelektrische Effekt des Aluminiums und der Legierungen des Aluminiums mit Quecksilber 1.
- HALLA, BOSCH und MEHL, Röntgenographische Untersuchungen im System Schwefel—Selen. II. Das Raumgitter des monoklinen Selen (I. Modifikation) 455.
- HÄGG, Kristallbau der Verbindung  $Fe_2B$  152.
- Röntgenuntersuchungen über die Hydride von Titan, Zirkonium, Vanadin und Tantal 433.
- V. HARTEL, Über die Geschwindigkeit der Reaktion von Natrium mit Halogenwasserstoffen 316.
- und POLANYI, Über Atomreaktionen, die mit Trägheit behaftet sind 97.
- HERTEL, Additionszentren als Koordinationszentren. Die Kristallstruktur des Veronals 279.
- und KLEU, Die Struktur einer organischen Molekülverbindung 59.
- und RÖMER, Der strukturelle Aufbau organischer Molekülverbindungen mit zwei- und eindimensionalem Abwechselungsprinzip 77.
- — Die Struktur chinoider Verbindungen und einer chinhydronartigen Molekülverbindung 90.
- HESS und TROGUS, Zur Kenntnis der Alkalicellulosen. Röntgenographische Untersuchungen an Cellulosederivaten. VIII. 381.
- KONDRATJEW, Die optische Dissoziation der Quecksilberhalogenide 470.
- KOWALSKY, Die Entzündung von Knallgas durch elektrische Funken 56.
- KRATKY und KURIYAMA, Über Seidenfibroin. III. 363.
- LONDON, Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte 222.
- NAGASAKO, Über den Einfluss fremder Gase bei Gaszerfallsreaktionen 420.
- REINHOLD, Über die Beziehungen zwischen Thermokraft, Thermolyse und Ionenbeweglichkeit in festen Salzen und Mischkristallen 321.
- SCHAY, Hochverdünnte Flammen von Alkalimetalldämpfen mit Halogenwasserstoffen 291.
- SCHUMACHER und SPRENGER, Zum thermischen und photochemischen Ozonzerfall 38.
- und WIIG, Die photochemische Reaktion zwischen Äthylenjodid und Jod in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff 45.
- SEMENOFF, Entartete Explosionen und Induktionsperiode 464.
- SPONER, Zu den Bildungswärmen der gasförmigen Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide 425.
- STRANSKI, Beitrag zum Wachstum und Auflösen nichtpolarer Kristalle 342.
- VESZI, Reflexion und Verweilzeit von Metallatomen an Ölf lächen 211.
- WAGNER, Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen 139.
- und SCHOTTKY, Theorie der geordneten Mischphasen 163.



Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.